

高分子物理学系統講演

Г. Л. СЛОНИМСКИЙ

第一講 高分子的性質与物理状态

1. 高分子性質的特点

人类使用高分子物質的历史已經很久,例如蚕絲早在古代就开始使用,然而对它的物理性質和化学性質却很少研究。近几十年来,高分子的应用迅速增长并遍及許多方面。現在所使用的高分子,在天然产物中,除蚕絲外,尚有棉花、麻、羊毛、橡胶、皮革、胶等,也有从人工合成制得的材料,如人造纖維、人造皮革、人造橡胶等可以用来代替天然产物,此外高分子物質的溶液还可以用来做油漆、胶等。仅从上面所列举的材料而言,高分子物質的重要性已是不必多說的了,何况組成动物組織单元的蛋白質也是高分子,因此高分子不仅与化学与工业有关,而且还与生物有关,这样对高分子物質的物理和化学性質的研究就日益显示其重要性,所以最近不单它們的合成方面的研究有了发展,而且物理方面的研究也迅速发展起来。

高分子物質的性質有下列四个特点: (1)既带有固态的性質,又带有液态的性質,例如它有一定形状象固体,但又能流动象液体。 (2)溶液粘度特別大,如2—3%的高聚物溶液比同样浓度的小分子溶液的粘度大几十到几百倍。 (3)在溶剂中能溶胀。 (4)能形成纖維或薄膜。

这些明显的特征,使高分子和其他物質区分开来,另成一类。显然,这四个特点与高分子物質的結構密切相关。因此在高分子物理中,主要内容之一是研究高分子結構与性能間的关系。由于高分子物質以力学性質为最突出,假如它所有性能都好,唯有力学性能不好,則其使用价值也不大。因此高分子物理的研究内容:第一是力学性質的研究。第二是高分子溶液理論的研究。第三是用各种方法来研究高分子結構。在最近几年来,其他性質如电性質、磁性質等的研究也已开始。

2. 高聚物分子的模型

从化学及物理的實驗結果,都可以知道高聚物分子是长鏈結構,以聚异丁烯为例(图 1.1)

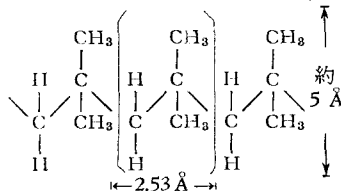


图 1.1 聚异丁烯长鏈分子的結構单元

鏈結構单元的长度是 $2.53 \text{ \AA}$, 工业生产的聚异丁烯, 其分子量約为 5.6×10^6 , 它每个結構单元的分子量是 56, 所以它的聚合度是 10^5 。如果将分子拉直, 其长度約为 $2.5 \times 10^5 \text{ \AA}$ 即 25 微米, 这相当于一根头髮的粗細。其截面尺寸估計約为 $5 \text{ \AA}$ 。象这样长的分子, 如果不是那么細, 用肉眼也可以观察得到。

只需將它的长度与其粗細比較一下, 就可以想象出高聚物分子的模型。其长厚度之比为

$\frac{2.5 \times 10^5}{5} = 5 \times 10^4$, 即长度为其粗細的 5 万倍. 有这样一根鋼絲, 直径为 1 毫米, 則长度将

为 50 米, 經驗告訴我們, 如果沒有外力的作用, 則鋼絲不可能保持直綫形状, 一定要弯曲成团. 高分子鏈的情况就和这鋼絲一样, 而且分子鏈比鋼絲更为柔軟, 所以更容易形成无規綫团.

在高聚物研究工作中, 为了能更清楚的說明問題, 經常以小分子作比較. 有的学者比較它們的共同点, 有的学者比較它們的不同点, 而后者更为重要.

3. 分子的內旋轉

分子有內旋轉, 可以用二氯乙烷为例. 二氯乙烷的二个碳原子間是单鍵, 組成单鍵的是 σ 电子, 电子云分布是柱状的, 有軸性对称. 因此 C—C 鍵有內旋轉, 两个氯原子的相互排列可

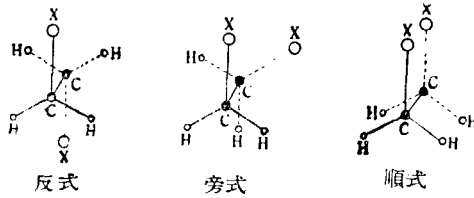


图 1.2 二氯乙烷分子的內旋轉异构体

以是順式、反式或旁式(gau che), 如图 1.2 所示. 这些不同的排列, 从 C—C 鍵来看是完全相同的, 但从氯原子与氯原子之間的相互作用力来看, 則是不一样的. 虽然氯原子之間沒有形成化学鍵, 但原子間也存在相互作用力, 排列位置不同, 其相互作用力的大小也不相同. 当我们知道了原子間之作用力后, 就可以算出分子的能量. 計算結果告訴我們, 反式分子的能量最低. 然而由于热运动的影响, 分子也可以以其他形式存在. 为了更好地了解这几种异构体, 可以

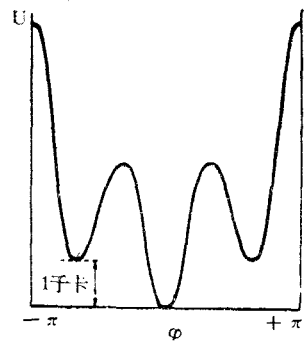


图 1.3 二氯乙烷分子的內旋轉位能曲綫 $U(\varphi)$

以用內旋轉位能曲綫 $U(\varphi)$ 來說明(图 1.3). 图中縱坐标是分子位能 U , 橫坐标是內旋轉角 φ , 以二个氯原子处于順式地位时为零.

即

$$\begin{aligned} \varphi = 0: & \quad \text{順式;} \\ \varphi = \pi: & \quad \text{反式;} \\ \varphi = \frac{\pi}{3}, \frac{5\pi}{3}: & \quad \text{旁式.} \end{aligned}$$

所以反式和旁式都是稳定的結構. 当温度比較高, 分子的热运动能量比較大时, 分子有內旋轉. 当逐渐冷却使分子的热运动能量低于反式順式間的位垒高度时, 內旋轉就被冻结, 这两种內旋轉异构体就被固定下来, 它們的性质是有些差别的. 从低温

下的紅外光譜, 能够发现二氯乙烷有內旋轉异构体的存在. 而在室温下, 分子的热运动足够使內旋轉越过位垒, 两种形式可以互变, 因此无法分辨, 不仅在低温可以发现二氯乙烷分子有內旋轉异构体, 其他分子也有同样的情况, 但是各种分子的內旋轉位垒是各异的. 如乙烷分子, 由于三个氢原子相同, 位垒亦相同, 經測定为 2700 卡/克分子.

內旋轉异构体的研究可以采用下面几种方法: (1) 測定不同温度下的紅外吸收光譜或組合散射光譜. 低温异构体的譜綫与高温时的譜綫不相同. (2) 振动能与旋轉能不同, 只能振动的分子与只能旋轉的分子, 其热容不一样. 因此可以从低温热容的測量来研究分子內旋轉. (3) 从偶极矩的測量(如內旋轉改变偶极矩)可以知道內旋轉异构体的百分数, 并从偶极矩的温度依賴性可以估計出位垒曲綫.

4. 高分子鏈的柔性与刚性

从小分子中可以看到,由于分子的内旋轉,可以出現不同的异构体,这一点在分子中有很重要的意义。高分子鏈有成千上万个 C—C 鍵,由于内旋轉,可以有无数内旋轉异构体的形式,这就是高分子鏈比鋼絲更柔軟的原因。由于这个原因,高分子鏈的柔性不仅决定于温度,还决定于分子内旋轉的难易,即决定于碳原子上所接基团的性质。因此主鏈相同的高分子也有不同程度的分子柔軟性。

聚乙烯的主鏈是 C—C—C, 碳原子上所接的都是氢原子,作用力与位阻都是最小,所以 C—C 鍵的内旋轉最容易,分子特別柔軟而易于結晶,得到很硬的材料。如果有側鏈就比較不易結晶,得到橡胶。有些人却常常錯誤地認為,凡是分子鏈柔性大的,所得到的材料也軟。从聚乙烯这例子中,就可以知道这种看法是不对的。

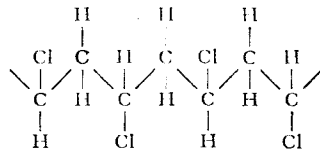


图 1.4 聚氯乙烯分子鏈

另一种高分子是聚氯乙炔(图 1.4),这与二氯乙烷相似,两个氯原子在同一方向时位能最大,所以要相邻的两个氯原子同时旋轉到同一个方向是很困难的,这样分子鏈的柔性就不如聚乙烯。假如加热到 80—90℃,由于热运动能的增加使内旋轉更容易,分子鏈的柔性就增加。

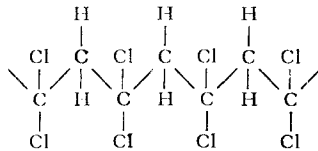


图 1.5 聚偏氯乙炔分子鏈

第三种高分子是聚偏氯乙炔(图 1.5),氯原子又增多了。有人以为随着氯原子之增加,分子鏈要变得更刚性些,这种看法也是錯誤的,因为内旋轉是否容易,并不是决定于原子間相互作用力的大小,而是决定于内旋轉时作用力改变的大小。可以作这样一个比方,人在六楼与在一楼的位能相差很大,但在六楼行走与在一楼行走却是一样容易,原因就是位能的改变是一样的。因此在聚偏氯乙炔分子中虽然由于氯原子增多而相互作用力增大,但是内旋轉作用力的改变却不大,因此这种分子鏈的柔性也很大。

凡是由于分子内旋轉所形成的异构体称为内旋轉异构体。高分子在室温就不一定是位能最低的一种旋轉异构体,而是以不同的内旋轉异构体的形式存在。

高分子是由許多鏈单元組成的,設每个鏈单元有两种内旋轉异构体形式,一种是 *a* 式,一种是 *b* 式,而 *a* 与 *b* 是可以通过内旋轉而变换的。許多 *a* 与 *b* 以不同的方式組合就得到不同形状 of 分子鏈。即使同样数目的 *a* 与 *b* 的形式,也可以有不同的組合,如图 (1.6) 所示:

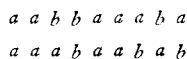


图 1.6 由同样数目的結構单元可构成不同构象的示例

因而分子鏈的形状也就不同。若从分子的位能来看,由于位能只决定于形式是 *a* 还是 *b*,当 *a* 与 *b* 的总数是一样时,总的位能也就相同。因此这二个分子鏈的形状虽然不同,其位能却是相同的。由于内旋轉异构体的存在和相互的变换,一个高分子鏈的形状时刻在改变。統計理論

說明內旋轉异构体模型,完全可以理解高分子物質的物理性質。各種內旋轉异构体又叫做构象 (Conformation)。物理學家曾稱作构形 (Configuration), 但是由于化學中构形是指同分异构。因而化學家改稱构象。

高分子物質的所有物理性質都与分子鏈的柔性有关。柔性鏈分子的性質, 決定于整個鏈的運動和鏈段的運動。而刚性鏈分子的性質則決定于整個鏈的運動。例如纖維素是刚性鏈分子, 由環組成, 以氧原子連接, 如图 1.7 所示, 內旋轉不易, 因此分子的移動性小, 當固定了一

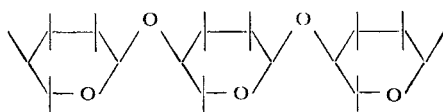


图 1.7 纖維素分子鏈

个形状后, 除非加以外力, 否則不易改变, 因此它不可能結晶。而現在的世界文獻中却把它稱做微晶物質, 这是錯誤的。实际上纖維素是非晶态的玻璃。

此外, 如含有芳香環的聚酰胺, 也由于分子鏈的刚性, 移動性小, 反应速度慢, 扩散慢, 所以耐热性好, 但不可能得到橡胶和結晶。且一般也是不溶性的。

帶有共軛双鍵的高分子 ($-C=C-C=C-C=C-$), 初看起来以为是柔性鏈, 因为从小分子中了解, 双鍵旁边的单鍵比一般单鍵容易內旋轉, 而这里所有的单鍵都是在双鍵旁边。但是实验結果却相反, 凡分子量大的这类物質, 既不溶又不熔, 具有刚性鏈分子的特性。这是由于共軛效应。这些双鍵都是共軛双鍵, 双鍵的 π 电子云沒有軸性对称, 当 π 电子云有最大程度的交迭时, 位能最低, 因此使共軛体系的碳鏈原子都在同一平面上, π 电子云的方向都与碳原子的平面垂直, 象苯環一样, 因此內旋轉就要破坏这共軛体系, 这需要很大的能量, 因此分子鏈就不能內旋轉, 是刚性鏈。

5. 鏈的结构特点与高聚物的物理状态

柔性高分子鏈有两种运动单元, 一种是分子鏈的整体, 另外一种是鏈中的个别鏈段。由于有这两种运动, 高聚物在非晶相存在三种力学状态: 一是玻璃态, 在这种情况下無論是鏈的整体或是局部的鏈段都不能移动。二是高弹态, 这时只有鏈段能移动。三是流动态, 鏈和鏈段都能移动。这三种状态在不同的温度范围内出現。在温度足够低, 分子間作用力比較大时, 高分子鏈及鏈段都不能离开原来的地位, 就形成非晶相的固体——玻璃。大家熟知的玻璃有无机的硅酸盐玻璃, 有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)等。此外, 有机的小分子在一定的条件下也可以成玻璃态。如将糖的熔体驟冷, 来不及結晶往往得到透明的玻璃。刚性鏈的高分子能够成为玻璃, 柔性鏈的高分子在整个鏈和鏈段都失去移动性时, 也可以成为玻璃, 当温度上升时, 热运动能量逐漸增加, 在达到某一定温度后, 虽然整个鏈不能动, 但鏈的局部开始能移动了, 因此有可能把鏈的一部分拉直或卷曲, 即得柔軟而富有弹性的橡胶, 若温度繼續上升, 直到整个鏈都能移动, 即开始塑性流动, 成为流动的粘液。因此非晶相高聚物有三种力学状态, 即玻璃态, 高弹态, 流动态。除了由于温度不同可以得到三种不同的力学状态以外, 也可以用其他方式在一个温度下体现。比如, 将高聚物加热到流动态; 这时突然加以外力整个鏈来不及移动, 而鏈段能移动, 即是高弹态。如果力加得更快, 連小的鏈段也来不及移动則是玻璃态。同一高聚物在同一温度, 只是由于外力作用的速率不同, 就能呈現三种不同的物性。它們之間的变化决定于速度, 所以不是相变; 相变是不决定于速度而决定于热力学平衡。其实这三态是同一个非晶相, 只是外力作用下, 高聚物流动的三个不同的阶段, 称为态本来不太合适, 这只是一个习用的名称。可以看得出, 高弹态的出現是高聚物的特点; 是由于有鏈和鏈段两种运动单元所带来的

特性,低分子則只有流动(液态)或不流动(玻璃态)的两种可能,沒有处于中間状况的高弹态,由于高分子鏈的柔性和鏈結構的不同,三个态各在不同的温度区間出現,如果温度固定在室温,作用速度不大,则玻璃态的代表是有机玻璃,高弹态的代表是橡胶,流动态的代表是流动性树脂。

6. 高聚物的聚集态和相态

关于聚集态和相态的概念虽然很簡單,但有时容易混淆。聚集态主要是根据物质的力学特性划分的。由有无固定的体积,形状,形状是否稳定来判断。气体沒有固定的形状和体积,液体有一定的体积,但沒有一定的形状。其实液体呈小滴时是球形的,只是由于本身重力作用下的流动不能維持其形状。也可以从分子运动来区分聚集态。若分子間相互作用能很大,热运动不能使分子移动則为固体,分子間作用能很小,分子能自由运动則为气体;中間情况:分子間作用能与热运动能具有同一数量級則为液体。

相的概念是热力学的概念。相态——品相,液相,气相决定于自由能、温度、压力、体积等热力学参量。从一相轉变到另一相热力学函数应当有突跃的变化。对于低分子的物质,可以从一定的分子結構計算热力学函数,因此相的区别主要根据結構来判断。若分子的排列是无序的,是气相;分子是有序的則为品相。聚集态和相态是两个完全不同的概念,可以完全不一致。例如玻璃虽然是固体而是液相,因为其中分子的排列在大范围内是无序的,而且玻璃和其熔体之間热力学函数是連續地过渡,沒有突变。只是热容、膨胀系数等有突跃。品相是有一定对称性的有序結構,而液相却沒有,对称性不能逐渐消失,因此品相变为液相有突跃,而玻璃的熔融不是相变。

在小分子的情况下,結構和相态之間存在着单值的关系,而在高聚物中由于存在着两种尺寸的結構单元(鏈和鏈段),所以要弄清楚相态同那一种尺寸的有序結構联系。高分子晶体的有序結構可以有二种,一种鏈段有序排列,另一种鏈段无序但整个鏈是有序排列的。例如束状結構的晶体属于前者,球状結構的晶体(見附图)属于后者。在球状結構的晶体中,小的結構单元可以是无序的(在某些天然高分子中也存在着小单元亦是有序的球状結構的晶体)。每个高分子本身都成无規綫团的球状結構单元,然后这些球再有序地排列起来。在大范围内是有序的品相,而在小范围内鏈段之間的排列則是无序的液相。这一点在許多工作中被忽略了,或是根本沒有被了解,因此很容易产生錯誤的結論。因为这种晶体用普通的X-射綫衍射法仅在小范围内观察看到的是无序的排列,只有从X-射綫的小角散射,以及双折射才能看到有序,从热力学的数据如熔融热发现熔融时有相轉变,应当是品相。如果忽略了高聚物有两种結構单元,对于是否是品相,热力学家和結構学家会引起爭論。



图 1.8 球状結構单元所組成的結晶示意图

另外一种情况是有些刚性鏈高分子,如纖維素。因为高分子鏈細而长,易于相互取向靠紧成为平行排列,很象品相但又无远程有序,所以通常認為是品区不大的微品。然而热力学家研究其溶解热,找不到任何相变的特征,所以应当是液相。小分子在液相中存在着局部的近程有序是熟知的,当然高分子也可能有同样的情况。

高弹态从热力学的观点看和玻璃态、流动态一样都是液相,它的聚集态是双重性的,按鏈段說是液体,按整个鏈說是固体。它有一定的体积形状和刚性(和大的結構单元不能移动有关)所以是固体。但是从其他和小結構单元运动有关的物理性質,如膨胀系数、压缩性等来看又是液体(見附表)。所以高弹态是鏈的柔性所带来的特殊状态。此外,它甚至也有气体的性質,如弹性模量随温度的增高而增大,拉伸时发热(犹如气体的压缩)。这些性質与气体相似。所以高聚物在高弹态时兼具气、液、固三种聚集状态的力学性質。

附表：軟橡皮的一些物理常数与氣、液、固体的比較

	气 体	液 体		固 体		軟 橡 皮
膨 胀 系 数 $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P$ 度 ⁻¹	$3-4 \times 10^{-3}$	H ₂ O(极性) 2×10^{-4}	C ₆ H ₁₄ (非极性) 11×10^{-4}	Fe 3×10^{-5}	玻 璃 $2-3 \times 10^{-5}$	$6-7 \times 10^{-4}$
可 压 縮 性, $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 厘米 ² /达因	10^{-6}	4.5×10^{-11}	16×10^{-11}	7×10^{-13}	$10-15 \times 10^{-13}$	5×10^{-11}
泊 松 值 (截面收縮与伸长的比)	0	~0.5 (或略小)	~0.5 (或略小)	0.28	0.2—0.3	0.49

第二講 高 弹 态

1. 高聚物高弹态力学性质的六个特征

1. 一般金属的弹性模数是随温度的增加而減小的,高聚物却相反,它在高弹态的弹性模数随温度的增加而正比地增加,

$$E = \alpha T$$

式中 E 为弹性模数; T 为绝对温度; α 为比例常数。

2. 高聚物在高弹态的弹性模数远比金属的弹性模数为小,一般金属的弹性模数为 2000—4000 公斤/毫米²,鋼是 20000 公斤/毫米²,而高聚物只有 0.01 公斤/毫米²。

3. 高聚物的高弹性形变比固体形变大得多。例如:硅酸盐玻璃的形变是 0.01—0.02%,一般固体的形变是 0.1—0.3%,弹性最好的固体亦只达到 1%,而高聚物的高弹性形变可达到 1000%。

4. 在很快速度伸长的情况下(来不及与外界产生热交换可看作是絕热过程),金属本身产生温度降低,而高聚物在这情况下是温度升高的。

5. 一般固体的膨胀系数是正的,而高弹态高聚物却相反,是負的。即在固定負荷下

$$\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f < 0$$

其中 l_0 为原来的长度, T 为绝对温度, f 为作用力。

6. 高聚物与金属在形变过程中同样有松弛现象,但高弹态高聚物的松弛现象特别显著,并且它具有与金属完全不同的松弛机理。

2. 高聚物高弹态的力学性质与理想气体的比較

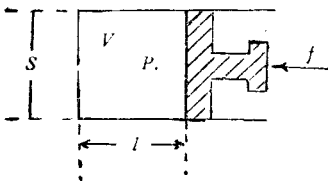


图 2.1 气体压缩形变示意图

物理学家的研究,发现高聚物高弹态的力学性质与理想气体的行为很相似。假定在一个有活动活塞的密闭圆筒中盛以气体如图 2.1,当气体压力 P 与外力 f 相平衡时,它具有体积 $V = S \times l$,如果要压缩 ΔV 的体积时,必需再加上 Δf 的外力,则其单位面积上增加的外力为:

$$\Delta P = \frac{\Delta f}{S}$$

从理想气体公式

$$PV = RT,$$

在恆温情况下

$$PdV + VdP = 0,$$

則

$$dP = -P \frac{dV}{V}.$$

因

$$V = Sl,$$

所以

$$dP = -P \frac{dl}{l},$$

其中 dP 是单位面积上所受到增加的外力(即应力), $\frac{dl}{l}$ 表示压缩形变, 由此我們得虎克定律的形式

$$\sigma = E\varepsilon,$$

其中 $dP = \sigma$; $\frac{dl}{l} = \varepsilon$; 則 $E = P$. 亦就是說, 如果我們不知道圓筒中装的是气体而从其力学行为上看, 好象圓筒中装的是一个弹簧或一块弹性物体一样. 如果我們进一步观察在二个不同温度下压缩的情况, 可以发现随温度的增加而所需加压亦增加, 亦即弹性模数随温度的增加而增加, 因此可以肯定, 圓筒中的弹簧不是金属, 而是一个具有高弹性的物体.

从形变的热效应来看, 亦同样說明这一結論. 从热力学第一定律

$$dQ = dU + PdV,$$

对理想气体來說, 内能与体积无关, 恆温下内能变化等于零,

則

$$dQ = PdV,$$

亦即对气体作的功全部变成热, 即理想气体在压缩时放出热量.

如果我們在圓筒中放的不是气体, 而是一块軟橡皮, 实验结果得出弹性模数的数量級与气体相似, 且随温度增加而增加, 在伸长时亦放热, 形变与气体一样大. 由此可見, 高聚物在高弹态的許多力学特征都与气体一样, 而唯有一不能理解的是, 为什么高聚物在高弹态的膨胀系数是負的. 在一百年前, 物理学家曾认为橡皮是一块泡沫物质, 所以同气体的性质相似. 当橡皮被拉长时气泡亦被拉长成椭圆形, 如图 2.2 所示, 将拉长的橡皮加热时, 气泡中的气体就要膨胀, 膨胀的结果, 由于上下的受力面积小于左右方向的面积, 因而左右方向面上受的力的总和要比上下受的力大, 结果必然使气泡趋向圆形而收缩, 所以这橡皮在加热时却缩短了. 粗看来好象这样的确可以解释膨胀系数为什么是負值, 可是这理論不仅不能解释松弛现象, 并且实际上这种解释本身就是錯誤的. 我們只要用一个非常简单的实验就可以証明这一点. 我們在改变各种不同的外力下测定橡皮的性质, 如果說橡皮的性质确是由其中气泡的存在而产生的話, 那么应在不同外力的作用之下, 橡皮的性质应该表现出很大的差别, 可是实验告訴我們影响很小, 这样这个理論显然就不能成立了.

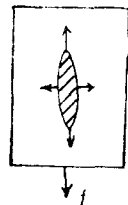


图 2.2 橡胶
高弹性泡沫模
型

3. 平衡态形变的热力学

形变可以分平衡态的形变(即可逆过程的形变)与不平衡态的形变(即松弛过程)二种. 所謂平衡态是指热力学的平衡状态, 在高聚物中亦就是指分子鏈具有平衡状态的构象. 平衡状态的形变理論在理論上有意义, 但实际上作用不大, 因为高聚物实际上不大可能达到完全的平

衡,但是可以帮助我們理解問題的內容,所以首先还是从可逆过程的形变討論着手。

在討論可逆过程的形变之前,先談一下热力学的基础,由热力学第一定律

$$dQ = dU + dA \quad (2.1)$$

dQ 为体系得到的热量; dU 为体系的內能; dA 为体系所作之功。物体的形变可以有上下、左右及切变,因此功可以不只一种而是六种功之和,但为了簡單起見,只考虑单一方向的形变情况。在式 (2.1) 中由于体积改变所作之功为

$$dA = P dV,$$

由于形变所作之功为

$$dA = -f dl,$$

式中 f 也可看作物体中对抗外力的力。代入式 (2.1) 則得

$$dQ = dU + P dV - f dl$$

由热力学第二定律,恆温过程的 $dQ \leq T dS$ (不可逆) 所以式 (2.1) 可写成

$$T dS = dU + P dV - f dl \quad (2.2)$$

对高聚物來說,如果是綫型高分子,就象液体一样,在拉伸或切应力下分子一直处于移动状态,不可能达到平衡形变,只有在四面八方同时加上力时才能达到平衡形变。高聚物是一粘度很大的液体,因此尽管形变是非常之慢,但亦不能达到完全的平衡形变。但如果高聚物分子是具有交联的分子鏈 (分子与分子間有化学鍵相联,形成一个放松的网),加以外力开始时有些移动,最后形成拉紧状态的网,达到平衡形变,这时以两个交联点之間的长度为分子鏈的长度。

下面就以这种高聚物来研究可逆过程的形变。

首先我們可以写出軟橡皮与理想气体相对应的一些热力学函数关系式如下:

理 想 气 体	軟 橡 皮
(1) $dU = T dS - P dV$	(1) $dU = T dS + f dl$ (实验証明当形变 $< 100\%$ 时 $dV = 0$)
(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_T - P$	(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} + f$
(3) $dF = dU - T dS - S dT$ $dF = -P dV - S dT$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ 对理想气体 $P = \frac{RT}{V}$ $T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V}$ 所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$	(3) $dF = dU - T dS - S dT$ $dF = f dl - S dT$ $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ 所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$

对理想气体來說,体积改变,內能不变,压力与绝对温度成正比。对高聚物來說,在給定伸长下測量不同温度时所需的应力,可以得出內能与伸长的关系,同样,只要知道內能与伸长的关系,便得出应力的温度依賴性。

由公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V},$$

如果在給定伸长下实验得到的应力温度曲线如图 2.3 所示, 則

$$\operatorname{tag} \alpha = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,v}$$

$$a = T \operatorname{tag} \alpha = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,v}$$

$$b = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,v} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v}$$

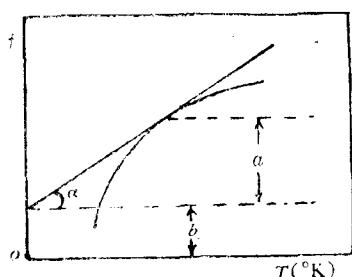


图 2.3 应力温度曲线

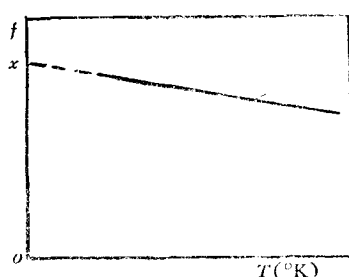


图 2.4 金属的应力温度曲线

可知图中的截距表示内能与伸长的关系。

对金属来说, 实验得到的 $f-T$ 图是一直线如图 2.4, 实际上直线的斜率很小接近于水平, 且斜率是负的, 外延可得一截距 OX . 从斜率非常小接近于水平, 可知 $T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,v} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,v}$ 一项非常小, 而 $OX = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v} \neq 0$, 即内能随伸长的改变而改变。

对理想气体来说

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T,$$

因

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

所以

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.3)$$

说明气体压力可看作为压缩时的弹性, 它决定于形变时熵的改变, 体积减小时压力增加, 此时体积变化 dV 是负值, dS 一定也要求是负值, 即熵值减小, 与金属的弹性完全不一样, 在金属中 $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)$ 非常小, 可看作等于零。

实验所得软橡皮的 $f-T$ 图线, 外延近似地通过原点, 如图 2.5 所示, 亦即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v} = 0,$$

故

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,v} \quad (2.4)$$

将式(2.4)与式(2.3)比较, 说明软橡皮伸长时的弹性具有气体一样的性质, 而完全不同于金属。

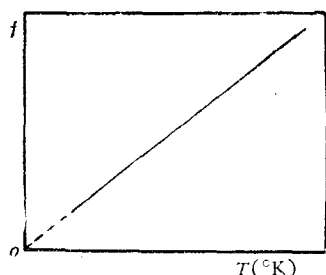


图 2.5 橡胶的应力温度曲线

对可逆过程

所以

$$dQ = T dS,$$

$$dQ = -f dl,$$

因此将橡皮压缩时, dl 为负值, 则 dQ 为正值, 如果压缩在很快速度下进行, 以至来不及与环境进行热交换, 则势必使橡皮本身温度降低, 即需要吸收热量。当将橡皮很快速度伸长时, dl 为正值, dQ 为负值, 即橡皮本身要放出热量, 即橡皮本身变热了。

根据以上的讨论, 我们可以给高弹性物体来下一个定义, 即理想高弹性物体必需符合下列二个条件:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

及

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = 0$$

实际遇到的高弹性物体只是近似地符合上列二公式, 在研究平衡态的形变时, 它可以应用到实际高弹性物体上去。但是由于平衡态的形变一般不易达到, 因此公式应用到实际高弹性物体的研究时, 也就没有很大的意义。

4. 平衡态形变的统计力学理论:

以上从高弹性物质的热力学性质得到的关系:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = 0$$

但是为什么这样呢? 究竟高分子链的熵是多少, 形变时熵的改变究竟怎样? 热力学本身不能回答, 热力学从不研究过程的机理, 这有赖于统计力学与动力学研究。

由于高聚物链的内旋转, 使得分子链具有许多构象, 时时在改变, 而这些构象间的转变(内旋转)并不改变内能 U 。这就是具有不同构象的分子其内能相同。用 X-射线衍射观察一种拉伸了的与一种未拉伸的同一高聚物, 可知分子链的情况不相同, 后者分子链是卷曲的, 即正常状态的分子链是卷曲的如图 2.6。由于一个分子链段及其周围经常在碰撞中, 碰撞使分子链卷曲。假若分子链完全拉直, 则仅仅是一种构象; 而卷曲的分子链则有很多可能的构象, 这就是说, 拉伸使分子链的构象数大大地减少, 因此引起熵的减少。这与气体的压缩很相似, 气体分子完全是无规则的运动, 当压缩时体积减小, 气体分子分布空间的方式减少了。熵改变的机理相同。气体的压力由于分子的热运动产生, 高弹性物质的 f 由于分子链段的热运动所产生。

一切物質有兩種運動的傾向，一是由於分子間的相互作用趨向於有序化，另一種由於分子的热運動，趨向於無序化。熵就是無序化傾向的指標。金屬形變時原子間作用力改變了，故彈性與內能相連系；而氣體或高彈性物體形變時，主要是無序化程度的改變，即熵的改變。也就是說使晶體發生形變，主要是與分子間相互作用力對抗；而氣體或高彈性物體形變，是與熱運動對抗。由此可見氣體與高聚物的高彈性有微妙的相似性。

擺在統計物理學家面前的任務是計算卷曲分子鏈的構象數目，從而得出熵值。由 Boltzmann 公式

$$S = k \ln W.$$

這公式联系了統計力學與熱力學，欲計算熵 S 的改變，必須計算幾率 W 的改變，欲計算幾率 W 的改變，必須計算構象數目的分布，現在這個問題已很好解決了，而且解決得比氣體統計力學還完備。

氣體很簡單，只須求空間的排列，而對高分子鏈要計算各種構象，雖然更複雜些，但結果却很簡單。用末端距 l 表征分子鏈的構象(圖 2.7)，末端距 l 的分布，相似於氣體分子速度的分布，即服從高斯分布。令分子鏈的一端固定，末端距的計算可按布朗運動的方法來處理，得到的結果是在 N 個分子鏈中，末端出現在 (x, y, z) 處的分子鏈數目。

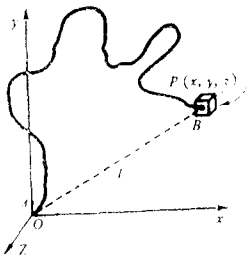


圖 2.7 高分子鏈的末端距數目。

$$dN = N \cdot W(x, y, z) dx dy dz = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} N l^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz, \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{3}{2Zb^2}$$

式中 b 為鏈單元長度， Z 為鏈單元數。要找末端距是 l 的幾率而不管 l 的空間方向，只須將直角坐標 (x, y, z) 變為球坐標 (l, θ, φ) ，對 θ, φ 積分即得

$$dN \Big|_l^{l+dl} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{\beta^2}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 l^2} l^2 \sin \theta d\theta d\varphi dl = \frac{4\beta^3}{\pi^{1/2}} N l^2 e^{-\beta^2 l^2} dl$$

末端距的幾率分布如圖 2.8。

當分子鏈的兩端固立在一個方向，例如 x -軸的方向時，在這方向拉伸改變 l 所引起的熵的改變，很容易計算：

$$W(l, 0, 0) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 l^2}$$

故

$$S(l) = k \ln W = \text{const} - k\beta^2 l^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, V} = -2k\beta^2 l$$



圖 2.6 卷曲的高分子鏈示意圖

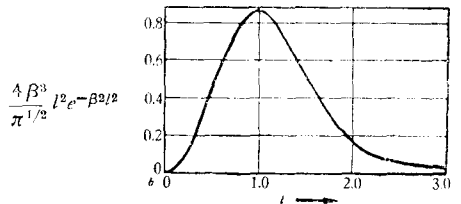


圖 2.8 末端距的幾率分布

因此

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right) = 2kT\beta^2 l$$

說明 f 与 l 的关系,得到了虎克定律,且 f 正比于绝对温度,与事实相符。

以上的推导只适用于平衡态高弹形变过程,因为推导是从平衡态的统计力学出发的,不能用于非平衡过程。由于实际高聚物的应用,并不是在平衡态,加上分子大小不一,而且还有杂质填料,体系更复杂得多,所以这一套平衡态统计对高聚物没有多大实际意义。虽然这方面的理论工作数量很大,但实际用不着,所以我的看法是,高聚物理论不应该多去追求数学的精确描述,应该知道到什么数学的精确度即该停下,而把着眼点多放在质的研究方面。而且对质的讨论也很复杂,高分子物理的发展应使量的方面和质的方面的进展很好地结合,而质的了解是首要的。数学的应用,在力学中少不了,天体力学最多,一般物理已少些,化学更少,但还有一些,对化学家来说,更重要的是质的探讨,因为化学过程比物理过程复杂得多,生物过程更复杂,数学的应用就更少了,这种情况将来也将这样。高聚物介于化学与生物学之间,所以数学要少些。虽然有許多物理的问题,但分子太复杂,数学的作用就小了。我相信过程愈复杂,量的重要性就小些,而更重要的是质的了解。质的规律性比量的规律性更有价值。可以举人类社会的规律性为例,由于更复杂,所以没有用数学的。

5. 非平衡态形变的动力学——力学松弛概念

非平衡态的形变过程目前还没有统计力学理论,只有动力学的描述。从不平衡态通过热运动恢复到平衡态的过程,就是松弛过程,松弛过程所需的时间用松弛时间来表征。小分子间如无相互作用力,可以很快达到平衡,例如水分子在室温时只须 10^{-6} 秒即达平衡态,只有最快的作用力的改变如对超声波,才可以发现存在非平衡态。高分子链周围的相互作用很多,各个链段的运动与一般小分子的运动速度相仿,大约 10^{-11} — 10^{-6} 秒。由于一个高分子的链段数目很大,运动方式非常复杂,整个分子链要完全从新达到平衡,可能需要几年,时间长得惊人。而且分子运动单位的大小没有一定的界限,所以松弛时间是一个宽的连续谱,可以一直从 10^{-11} 秒到几年。

用力拉伸卷曲的分子链,则分子链由原来的构象过渡到与外力相适应的构象(图 2.9)。完成这一转变须要时间,同时粘度很大需要很长的时间。外力取去后,构象的恢复也需要时间。这些过程并不以一定的速度进行,而是连续的松弛时间谱,不可能用简单的公式来描述松弛过程。虽然现在这方面有許多篇论文,也无济于事。

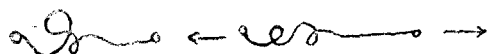


图 2.9 在外力下高分子链的构象改变示意图

松弛过程既是从一种平衡态(在外力作用下)向另一平衡态的过渡,而平衡态决定于外界条件,不平衡态有各种不同的情况,所以力学松弛的类型很多。同时松弛过程借分子的热运动来完成,因此对温度很敏感。

第三讲 高聚物的力学松弛

1. 松弛现象

松弛现象永远是在外力作用下分子排列从一个平衡状态到另一个平衡状态时所发生的。要达到新的平衡状态,由于内摩擦的关系,需要一定的时间——松弛时间。当温度升高时粘度降低,松弛过程进行得较快;因此,当温度改变时就可高聚物形变(D)和时间(t)的图上得到一系列的松弛曲线(图 3.1)。

在足够低的温度下松弛过程进行得如此之慢,以致于在相当长的时间内观察不出高聚物在应力作用下发生形变。当温度升高时,如高聚物不发生化学变化,松弛过程发展得很快,松弛时间 τ 可以是 10^{-3} — 10^{-4} 秒;由此可见,松弛时间 τ 有很宽的范围。

从图 1 中可知,低温时形变趋于平缓;因此往往会错误地认为已达到新的平衡;但升高温度时又可觉察出形变。各种松弛过程所需时间可以非常不同,经常可以看到似乎已经达到新的平衡,但是松弛过程实际还在进行,回答是否达到平衡很困难。所以只有在较高温度时才比较可以肯定达到平衡。当时间足够长时,对网型结构高聚物,其各温度的形变时间曲线最后趋于重合。对线型高聚物,由于能流动,所以在应力下不可能存在平衡态,只能讨论恒稳态。

对网型高聚物可用一个简单的服从于 Hooke 定律的弹簧来表示:

$$F = Kx$$

或

$$\sigma = ED \quad (3.1)$$

对线型高聚物可用服从 Stokes 定律的圆球在粘滞性液体中的运动来表示:

$$F = 6\pi\eta r v$$

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad \text{故 } x = \frac{Ft}{6\pi\eta r}$$

或

$$\sigma = \eta \frac{dD}{dt}$$

$$D = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (3.2)$$

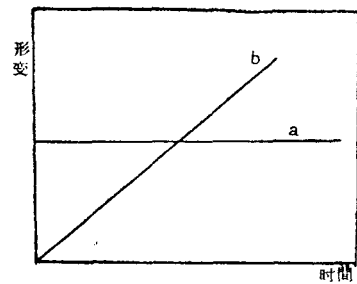


图 3.2 形变-时间曲线
a——弹簧; b——粘性流体。

从式(3.1)知道,在一定外力作用下,弹簧可以达到恒定的形变,而不随时间变化如图 3.2 中曲线 a 所示;因此网型高聚物实质上是一个弹性体。从式(3.2)知道粘性液体的变形可以随时间无限地发展,如图 3.2 中曲线 b 所示;因此线型高聚物实质上就是一个粘性流体。

实际上,网型高聚物中弹性和粘性是同时存在的。因此,它的形变和时间的关系曲线应是曲线 a 和曲线 b 的加和,如图 3.3 中的曲线所示。在时间等于零时,对线型高聚物施以恒定的应力 σ ,然后观察形变与时间的关系,如图 3.4 所示;到一定时间后形变速度达到恒定值,在 $t = t_1$ 时,除去负荷,

形变沿曲线 CD 回复,最后达到恒定的形变——塑性形变,如图 3.4 中的 OF 部分。根据 $D = \frac{\sigma}{\eta} t$ 可知,由图 3.4 中 OBC 曲线的 BC 直线部分的斜率,可求出高聚物本体粘滞流动的粘度 η 。也可以根据回复曲线的塑性形变求出 η 。但应提醒注意的是在实验中,必须等待足够长的时间,使达到平衡态或恒稳态,是研究力学松弛问题时首要的考虑。例如用 $D(t)$ 曲线的斜率法求粘度,必须等到恒稳流动的建立才是真正的粘度。为了更准确起见可将斜率法和回复法

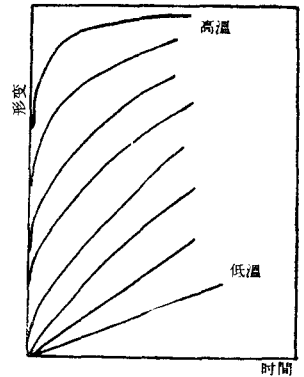


图 3.1 在不同温度下的形变-时间曲线

所得結果互相对照。

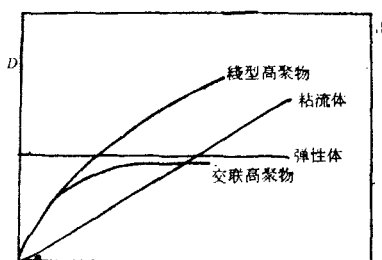


图 3.3 高聚物的形变-时间曲线

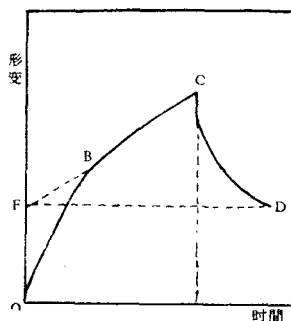


图 3.4 线型高聚物在恒定应力下和除去外力时的形变-时间曲线

对网型高聚物而言,当除去应力后,形变最后应回复到零而观察不到塑性形变,如图3.5所示。

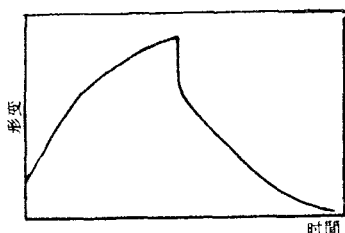


图 3.5 网型高聚物在恒定应力下和除去外力时的形变-时间曲线

但要等待很长时间有时是办不到的,由于高聚物本身的老化而断链时,也会观察到塑性形变,因此有时很难用此方法判別网型结构和线型结构。与此相反,某些线型结构高聚物,由于是很长的刚性链,松弛过程进行得如此之慢,以致于在我们实验过程中观察不到塑性形变。因此往往被誤认为是网型结构。脉醛树脂就是这样的例子,以前一直被人认为是网型结构,但实际上是具有很长链的线型结构高聚物。因此,在研究工作中应该注意防止类似的錯誤。

高聚物的松弛过程不是热力学平衡状态,而是一个动力学过程。因此不仅与温度有关,而且与时间有关;在不同温度下观察时间与形变关系,或在不同时间观察温度与形变关系,即可得到一系列松弛曲线。对网型结构高聚物如图 3.6, 3.7 所示。对线型结构高聚物如图 3.8, 3.9

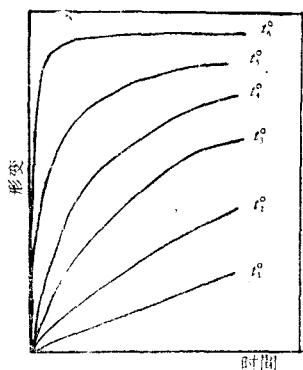


图 3.6 网型高聚物在不同温度下的形变-温度曲线

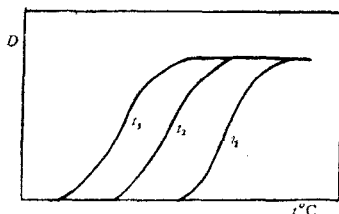


图 3.7 网型高聚物在不同时间的形变-温度曲线

所示。从图 3.7 中可以观察到在某一温度时形变发生突变,低于此温度时,高聚物具有玻璃状态的特征;高于此温度时表现出橡胶高弹性。此种现象称为玻璃化转变,与此转变相当的温度,即为玻璃化温度 T_g 。在英美文献中,将此转变称为二级转变,实际上二级转变是一个热力学的相转变,只有在晶体中才能观察到;而在高聚物中没有观察到任何二级相转变。因此玻璃化转变是松弛过程。在不同速度的外力作用下,玻璃化转变温度不同,如图 3.7 中的曲线。所以

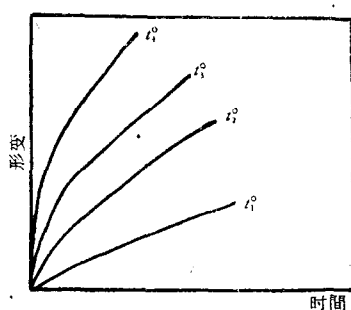


图 3.8 綫型高聚物在不同溫度下的形变-時間曲綫

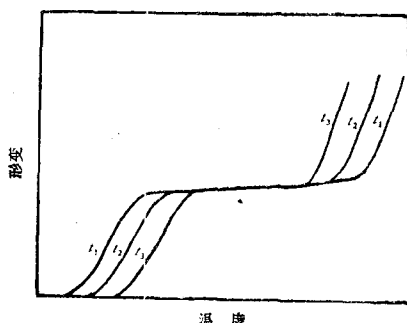


图 3.9 綫型高聚物在不同時間的形变-溫度曲綫

在形变-溫度曲綫上,以那一溫度作为玻璃化溫度,各个作者都不相同。有的以高弹形变发展到一半时的溫度,有的按轉变区域直綫外推到 t° 軸的交点,有的以仪器灵敏度所能測定最小形变的溫度,作为玻璃化溫度。作为玻璃化轉变的特征溫度 T_g , 应该指出外力作用的时间。因此文献中数值很难比較。綫型高聚物到高弹态后如繼續升高溫度,即出現高弹态向粘流态的轉变,此种轉变也是松弛过程。在不同速度外力的作用下也可得到不同的轉变特征溫度,如图 3.9 所示。因此在綫型高聚物中存在三种力学状态:玻璃态、高弹态、粘流态。从一种状态到另一种状态产生松弛过程。因此在溫度-形变关系图中,可以观察到一系列的松弛曲綫。在玻璃态及高弹态时,不同的外力作用時間所得曲綫合而为一。因此作用力時間的影响(松弛現象)只在两种平衡态的过渡时才表現出来,此为过渡过程的一般特征;所以对高聚物松弛現象的研究,必須在不同速度的外力作用下及不同溫度下进行观察,得到一系列松弛曲綫,这一系列的松弛曲綫就可描述高聚物松弛过程的所有特征。

2. 实验方法

早在 1939 年 Александров 和 Лазуркин* 和 Слонимский** 首先弄清楚高聚物力学松弛現象的本質,并分別提出了研究这些性質的仪器和实验方法。

Александров 和 Лазуркин, 仪器*** 是針對解决汽車輪胎在低温下工作的問題而設計的,正好在这溫度区域中表现出橡皮的松弛过程;因此他們考虑的是低温和比較快的力作用速度。Каргин 和 Слонимский**** 是研究高聚物的加工問題;因此流动是主要的,选择較长的力作用時間。两种方法所得結果是完全一样的。

Александров 和 Лазуркин 研究具有网型結構高

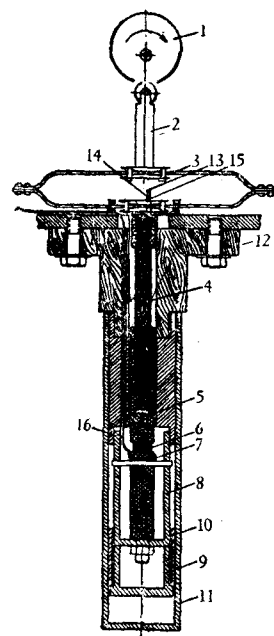


图 3.10 Александров-Лазуркин 仪器
1. 偏心輪; 2. 連桿; 3. 彈簧片; 4, 5. 連桿;
6. 試样; 7. 試样台; 8. 試样台支架; 9. 試样台升降螺旋; 10. 螺紋; 11. 黃銅外套; 12. 木質外套; 13. 測定变形用鏡子; 14, 15. 彈簧片, 片 14 与 3 的下面相連; 16. 热电偶。

* А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, Ж. Техн. физ. **9**, 1249 (1939).

** Г. Л. Слонимский, Ж. Техн. физ. **9**, 1791 (1939).

*** Ю. С. Лазуркин, Ж. Техн. физ. **9**, 1261 (1939); Rubber Chem. Tech. **13**, 898 (1940).

**** В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. Физ. хим. **23**, 530 (1949).

聚物的松弛过程,即形变温度曲线在达到高弹态的一部分,而 Каргин 和 Соголова 所设计的仪器,不但能研究从玻璃态到高弹态转变的松弛过程,而且也能研究从高弹态到流动态转变的松弛过程,即形变-温度曲线中高弹态以后的一部分。这样就得出全部的松弛现象。

Александров 和 Лазуркин 的仪器设计根据在高聚物上加有正弦波周期性应力来研究形变,

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin (\omega t + \phi)$$

由于粘性的关系,形变滞后于应力;因此应力与形变之间有相角差 ϕ 。他们的仪器如图 3.10 所示,在仪器中借偏心轮的转动而周期性地给予弹簧一个正弦应力,作用于高聚物试样上,应力的大小可从弹簧间的小镜偏转角度而知。在弹簧与外壳之间另加一小镜,以示高聚物的形变。用机械示波器即可观察到应力和应变随时间改变的曲线如图 3.11 所示。根据下式可求出相差 ϕ

$$\frac{\phi}{2\pi} = \frac{\Delta t}{T}.$$

或者以应力和形变讯号互相垂直输入示波器中观察其李沙若 (Lissajous) 图形,可测出应力与形变之间的相差角 ϕ 。

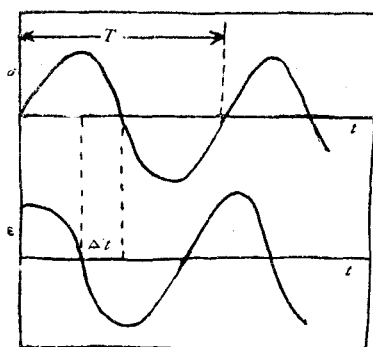


图 3.11 应力应变的相位关系

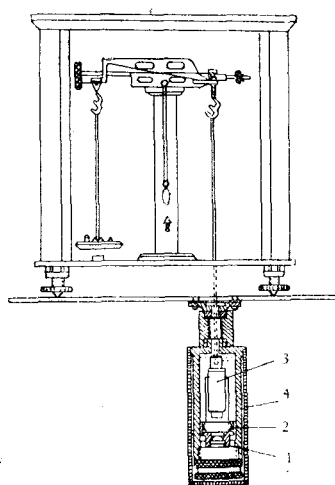


图 3.12 Каргин 天平

1. 升降台; 2. 试样杯;
3. 压棒; 4. 黄铜套。

这种仪器能从 -180° — $+200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围及从 1 周/分— 10^3 周/分的频率范围下进行测量;如频率再增高,由于仪器发生共振不能进行测量;因而高于 1000RPM 的研究应用声波方法。

Каргин 所设计的仪器如图 3.12 所示,该仪器是利用普通分析天平,而天平两臂的长度为 10:1。试验是在恒温下进行,先加入砝码维持天平平衡,即试样不受任何荷重;当达到一定恒定温度后,取去一定重量的砝码,这时就在样品上加上 3 等于十倍于所取去砝码重量的荷重,经过一定时间(如 20 秒)后读出镜子偏转的刻度;然后把砝码放回,重新维持天平平衡;另换一温度同样进行测定,即可得出在不同温度下的形变曲线。该仪器的最大特点,是能在流动状态下进行测量,缺点是静态测量的方法,而 Александров 和 Лазуркин 仪器是动态测量的方法。

但 Каргин 仪器在加荷重時間不同时,其形变温度曲线也不同,如图 3.13 所示,所以还可视为是动态的。为了在工业上检验控制方便,我們实验室中另外设计了一种简单的测量仪器*,如图 3.14 所示。实验是在

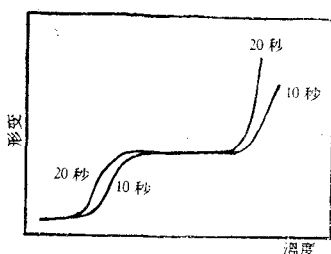


图 3.13 在不同加荷重時間下讀取的形变-温度曲线

3. 应力松弛

关于高聚物力学松弛过程的研究,前面已经谈到了在一定的应力下研究温度及时间与形变的关系。同样我們也可以在一定的形变下研究应力与时间的关系,即用应力松弛的方法来研究高聚物的力学松弛过程。这两种方法实质是一样的,从应力松弛(图 3.15)可知,温度同样对高聚物的应力松弛发生影响。在低温时,即图 3.15 中的上面几条曲线为玻璃态。在高温时,即图 3.15 中下面几条曲线为流动态,而介于玻璃态和流动态之间的几条曲线为高弹态。对网型高聚物而言,应力,不会松弛到

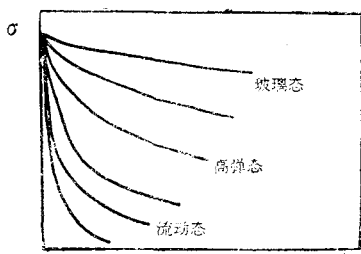


图 3.15 温度对应力松弛的影响

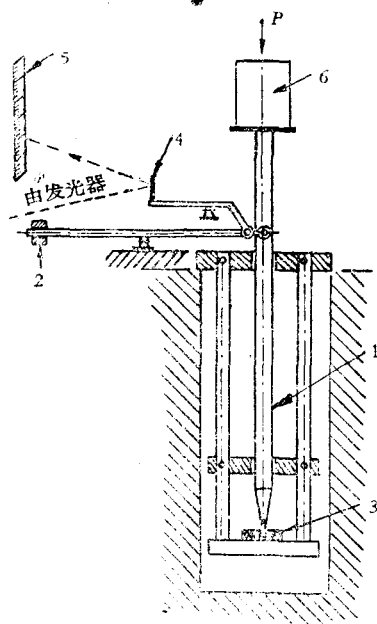


图 3.14 简单的温度-形变曲线测定仪
1. 压棒; 2. 平衡重量; 3. 试样; 4. 反射镜; 5. 标尺; 6. 荷重。

零,而只能松弛到某一平衡的应力值,此点十分重要,根据平衡的应力值可以确定网型结构高聚物的交联点密度。很明显,如无交联点,应力将流散而最后松弛到零,如交联点太多则不会产生松弛现象,所以平衡应力值与交联点密度 N 有关,一般认为与 N 成正比,有人认为是与 $N^{2/3}$ 成正比,目前尚未定论。主要的可能错误是实验没有达到真正的平衡态。实验是很困难的,必须在很短时间造成所需要的形变,有人想用冲击法,但这样容易使仪器和样品遭到损坏;因作用力愈快,高聚物显得愈硬。无论如何应力松弛曲线的最初部分是不准确的,

如加荷重产生形变所需时间为 t_1 秒,应力松弛曲线的 $t \geq 10t_1$ 的部分才是可以应用的。

4. 滞后现象

前面已经谈过,当固定应力时能观察到蠕变;而当固定形变时,能观察到应力松弛;在循环应力的作用下能观察到滞后现象,这些现象的本质是由于在高聚物中存在着力学松弛的结果。图 3.16 中的滞后圈经多次交变应力作用后能得到一稳定的圈。当平衡拉伸时(无限慢的过程),服从 Hooke 定律,无滞后现象;当增加形变速度时平衡不能达到,应力已增加形变来不及完全发展,应力减小时,收缩也跟不上,所以形变总是滞后于应力。由于分子链改变构象时内摩擦使它不能立刻移动,需要时间。当分子链根本来不及发生构象的改变,又不存在滞后现象;此时形变与应力间的关系又服从 Hooke 定律。但弹性模数不同,此时不可能有高弹性,只有

* Б. А. Целлин В. И. Гаврялов, Н. А. Веляковская и В. В. Кочкин, Зав. Лаб. 22, 352 (1956)

普通的弹性。即在很慢的形变速度时分子来得及伸长而达到新的平衡，此时我們观察到服从 Hooke 定律的橡胶态的高弹形变；而在很高的形变速度时，分子来不及伸长排列，故仅有键角

之改变，此时我們观察到服从 Hooke 定律的普弹形变，其弹性模数較高弹形变要大 2—3 个数量级。在不太慢又不太快的形变速度下，是高弹态向玻璃态的过渡；此时可以观察到有滞后圈。在给定形变速度下，在低温时呈现玻璃态，升高温度就出现滞后圈。这种现象与我們在不同的外力作用速度下，所观察到的温度形变曲线的情况完全相似。在低温时为玻璃态，在高温时为高弹态。而从玻璃态向高弹态过渡的温度范围内出现松弛现象，因此温度与外力作用的速度或频率对高聚物的形变起着相反的作用，增

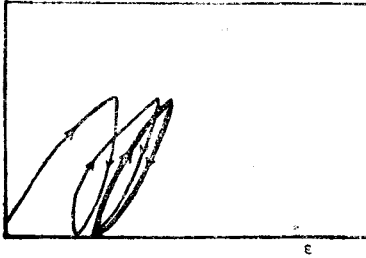


图 3.16 应力应变滞后圈

加温度与降低外力作用频率等效。滞后圈的面积与应力形变间的相角差 ϕ ，有着直接的关系，并且与机械能转变为热能有关，这一点我們很容易从下面的计算说明。

如图 (3.17) 所示 σ - ϵ 图上任何圈的面积

$$A = \oint \sigma d\epsilon$$

因

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin (\omega t + \phi)$$

故

$$A = \sigma_0 \epsilon_0 \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \sin (\omega t + \phi) dt = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \phi$$

故滞后面积与相角差 ϕ 有关，而滞后圈面积又等于在一次滞后循环中转变为热能散失的机械能，故 ϕ 又称力学损耗角，而 $\tan \phi$ 则称内耗，即表示由于内摩擦所产生的能量损耗。由于内耗在交变应力作用下能使高聚物发热而带来过早老化等缺点，但另一方面由于内耗存在能使高聚物作为防振及隔音材料，在这种情况下应选择高内耗的材料。从前面的讨论可知，在两种稳定态的过渡区域内滞后圈的面积有最大值，所以需要在不同的温度和频率下来研究高聚物的松弛过程。

5. 温度-形变曲线(热机械曲线)

高聚物所有一切松弛过程都可以用温度-形变曲线的方法来加以研究，现在拿静态的温度-形变曲线为例，在动态时亦可得到相似的结果。若选择

从低分子量到高分子量的同一聚合物作温度-形变曲线，则可得到如图 3.18 所示的三组曲线。第 I 组的三条曲线代表具有不同分子量的低聚物，因此对低聚物而言仅有两种状态即玻璃态与流动态。第 II 组的三条曲线代表具有不同分子量的线型结构高聚物，从图中可知，当聚合度达到一定大时，开始出现高弹形变，从玻璃态到高弹态的转变温度称玻璃化温度，由于玻璃化转变仅与高分子链段的移动有关，此时整个分子链还不能移动，故与高聚物的分子量无关，如继续升高温度线型高聚物能从高弹态转变为流动态，此时整个分子链发生了塑性流动，因此流动温度与高聚物的

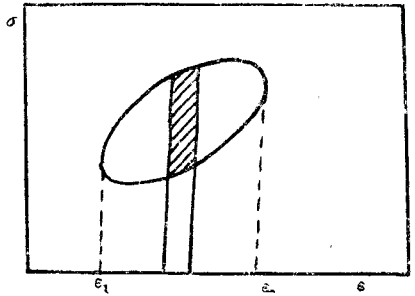


图 3.17 应力应变关系

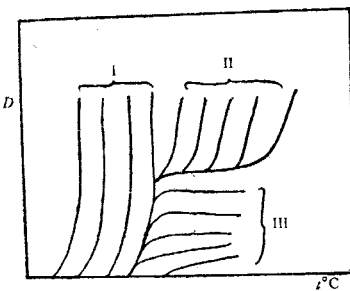


图 3.18 不同类型不同分子量高聚的温度-形变曲线

- I. 低聚物； II. 线型高聚物；
- III. 网型高聚物。

平均分子量有关。第 III 组曲线代表具有不同交联程度的网型高聚物，由于有交键的存在不能

流动因而无流动态出现,当交联程度足够大时,链段的运动困难会使 T_g 移向高温。当交联程度极大时甚至于不出现玻璃化转变的特征,与小分子玻璃无甚区别。

用 Каргин 天平来研究高聚物时,有时候可以得到如图 3.19 所示的温度-形变曲线,图中在流动温以上出现的不规则曲线,是由于高分子的化学反应所引起的粘度和模数的改变所致。所以我們还可以用温度-形变曲线来研究高聚物在高温下所进行的化学反应。

因此总的说来;由于力学平衡态的过渡产生了各种不同的松弛现象,可以利用温度-形变曲线对这些现象作系统的描述,得出许多重要的结果。所谓玻璃化温度 T_g 是高聚物由玻璃态转变为高弹态的特征温度,对高聚物来说 T_g 与分子量无关,当分子量小于某一数值时即不出现高弹态,是高分子与小分子的界线。流动温度则随高聚物的分子量增加而升高,因而分子量愈高则高弹区域的范围愈宽。

除了研究静态的温度-形变曲线外,从技术的观点来看还须研究动态的温度-形变曲线。

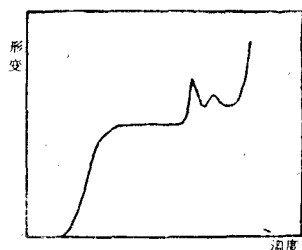


图 3.19 高聚物在流动态时发生化学反应在温度-形变曲线上的反映

第四講 高聚物力学松弛的理論

1. 粘性弹性組合的力学模型

用温度-形变曲线方法来研究松弛过程是最方便的,但是这种方法不能给出松弛现象的定量的关系,只能指示材料的适用性。另一种研究松弛过程的方法就是用模型和数学的方法,比较直观但是数学关系较为复杂。以前这两种方法是彼此孤立的,直到最近才把它们统一起来,使我们得到比较清楚的图景。

最早提出粘性弹性組合的力学模型的是 Maxwell, 他很早就注意到非平衡形变的松弛现象,他提出当液体或气体在流动的时候假若物质具有弹性的情况。但是在 Maxwell 所处的时代完全不清楚气体或液体是否可能同时存在着弹性和粘性。那时候只知道在切应力的作用下没有弹性形变发生,而仅当四面加以压力时才有弹性形变。但是在这种情形下不能研究粘性。现在我们已知道只要作用力的速度足够快,如用超声波方法,就能使气体和液体同时产生弹性和粘性形变。

Maxwell 在当时对高聚物如橡皮蚕丝等有一定的了解。他希望找到形变过程的物理机构来说明橡皮蚕丝的物理性质。特别使他感到兴趣的是应力的松弛过程,他企图找到一种简单的模型来说明这种现象,而此现象无论用一个纯弹性体或纯粘性体都无法说明。所以他应用了弹性体和粘性体结合在一起的一个力学模型。并且说松弛现象只有既有弹性又有粘性的物质才具备。这是一个很大胆的创举,他的贡献使松弛过程的研究向前推进一大步。

Maxwell 的模型如图 4.1 所示,为一弹簧和一个盛有粘性液体的粘壶串联联接组成。在外力 F 的作用下,弹簧所受到的力为 F_y ,且

$$F_y = Kx_y,$$

K 为弹性系数, x_y 为弹簧的位移,粘壶上受到的力为 F_b ,

$$F_b = \eta \frac{dx_b}{dt}$$

η 为粘性系数, $\frac{dx_b}{dt}$ 为粘壶的位移速度。显然,当加上向下的拉力 F 时,首先

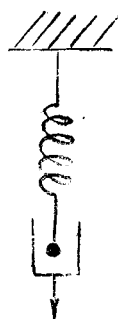


图 4.1 Maxwell 模型

是只有弹簧很快的产生位移,而粘壶还来不及产生位移,(尤其是作用力的速度愈大,粘壶所表现的粘性阻力愈大。)然后粘壶中的小球开始在粘液中产生衡稳的移动使粘壶产生位移,整个体系的位移与时间的关系如图 4.2 所示。AB 段为纯弹性体的形变,而 BC 段为纯粘性的流动,说明在这种情形下并没有出现松弛现象,有松弛现象的曲线应为虚线所表示的情形。

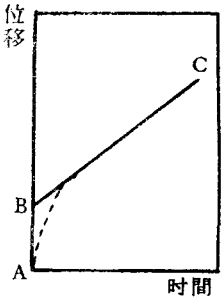


图 4.2 Maxwell 模型的位移与时间曲线

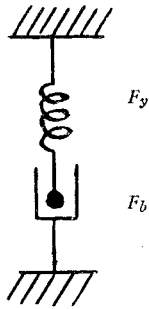


图 4.3 拉长的 Maxwell 模型表现应力松弛

如果在给定外力下先把模型体系拉长,然后把两端固定如图 4.3 所示。弹簧首先被拉长,然后粘壶中的小球慢慢移动而放松弹簧消除拉力,最后拉力完全消失,这样就产生了力的松弛现象。也就是 Maxwell 模型具有重要意义的地方,再回来看图 4.2,系统所受到的力 F 等于弹簧上受到的力也等于粘壶上所受到的力,即

$$F = F_y = F_b$$

而系统的总位移是弹簧和粘壶的位移的总和,即

$$x = x_y + x_b$$

微分此式得

$$dx = dx_y + dx_b$$

由于

$$dx_b = \frac{1}{\eta} F dt, \quad dx_y = \frac{1}{K} dF.$$

故

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{K} \frac{dF}{dt} + \frac{F}{\eta} \quad (4.1)$$

式(4.1)即 Maxwell 的弹粘性物体的运动方程 Maxwell 模型所表明的物体是一个粘性流体,因为它可以在外力作用下一直流动下去,然而在流动中又表现出弹性来,因此称之为弹性粘滞物体即弹粘体。如果外力为常数即 $\frac{dF}{dt} = 0$, 由式(4.1)可以看出外力与速度成正比,是一般的粘性流动。如果粘滞系数 η 趋向于无穷大,则相当于一个弹性固体服从 Hooke 定律,即:

$$dx = \frac{dF}{K}$$

如果弹性系数 K 趋向于无穷大,即弹簧不能移动,则相当于粘性液体。当总位移 x 为常数时就会产生力的松弛过程,因此时:

$$\frac{dF}{dt} + \frac{K}{\eta} F = 0, \quad (4.2)$$

令

$$\frac{\eta}{K} = \tau,$$

则

$$\frac{dF}{F} = -\frac{dt}{\tau},$$

积分得

$$\ln F = -\frac{t}{\tau} + \text{const.}$$

或

$$F = F_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.3)$$

当 $t = \tau$ 时, $F = F_0 1/e$, τ 定义为松弛时间, 即在形变固定时, 应力由于粘流而逐步减少, 到某一时间降低为原应力的 $\frac{1}{e}$, 这个时间就定义为松弛时间, 如图 4.4 所示 (应力完全消失的时间需要无限长)。

由式(4.2)可以看松弛时间 τ 是粘性系数与弹性系数的比值, 说明了松弛过程必然是同时有粘性和弹性存在的结果。

但是 Maxwell 并不了解高分子的结构, 式(4.3)只能应用于小分子液体, 没有一种高聚物能定量地满足, 但是他的模型的主要价值在于粘性与弹性的组合产生松弛现象。

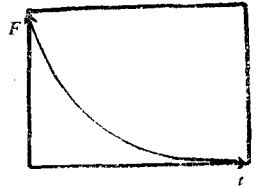


图 4.4 应力松弛曲线

上个世纪中, 灵敏的物理仪器多半利用悬丝, 悬丝愈细仪器愈灵敏, 当时蚕丝是一种很细的丝, 但是采用蚕丝作为悬丝时就发现了松弛现象, 用其他物质如金属、橡皮和玻璃等也都发现了松弛现象, 而松弛现象常常妨碍了实验工作, 因此当时所有著名物理学家都曾经研究过松弛, 可谓盛及一时, 但是当上世纪末期找到石英丝发现它几乎没有松弛现象以后, 就逐渐失去了研究松弛现象的兴趣, 本世纪 20 年代工业家又重新开始研究松弛过程, 因为当时已经开始有了橡胶, 人造纤维和合成材料工业, 但是他们的研究工作是彼此孤立的, 并且由于他们不懂物理学, 因而没有利用上世纪物理学家的研究成果, 这些另立的理论是很不能令人满意的, 1935 年, 苏联在两个地方开始了严肃的研究, 其一是卡波夫物理化学研究所, Каргин, Слонимский 研究橡皮纤维的力学性质, 另一处是技术物理研究所, Александров, Кобеко 他们研究介电质, 发现介电现象是由于力学的不平衡态所致, 因此他们就转而研究介电质的力学性质, 1939 年 Александров, Лазуркин 的工作和 Слонимский 的工作发表以后, 两方面才协作发展, 从以上所述的松弛理论研究的发展历史, 说明实际的需要与理论的发展总是互相促进的。

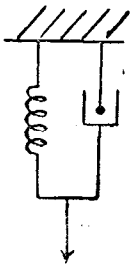


图 4.5 Kelvin 模型

继 Maxwell 以后第二个研究松弛过程的是 Kelvin 和 Poynting; Voigt 也曾得到同样的结果, 他们提出弹簧和粘壶并联的模型 (图 4.5), 在此情况下作用力 F 是加在弹簧上和粘壶上的力之和, 而弹簧和粘壶的位移是相同的, 即:

$$F = F_y + F_b \text{ 及 } x = x_y = x_b.$$

因此

$$F = Kx + \eta \frac{dx}{dt},$$

如果 $K = 0$ 则是一个粘性体, 而 $\eta = 0$ 则为弹性体, 对连续介质的物体用应力 σ , 应变 ϵ , 弹性模量 E , 粘性系数 η 时上式可写成

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4.4)$$

对这种模型当力作用太快时, 由于粘壶, 弹簧不易拉开, 象一块很硬的物体, 但慢慢地拉就可以徐徐发生形变, 产生松弛现象, 去掉外力回复时并没有剩余形变, 所以是粘滞弹性物体, 或粘弹体, 而在维持恒定形变时式(4.4)就成为 Hooke 定律, 弹簧回复力与外力平衡, 而小球上没有任何作用力, 松弛现象就消失了, 值得注意的是这种模型与 Maxwell 模型的结果是互补的, 即在拉力作用下 Maxwell 模型不存在松弛过程, 而此模型有松弛过程; 但是在形变维持恒定时 Maxwell 模型所产生的松弛过程, 此处却消失了, 式(4.4)的解是:

$$x = \frac{F_0}{K}(1 - e^{-t/\tau}), \quad \tau = \frac{K}{\eta}$$

形变按图 4.6 的曲线变化,很明显并没有流动存在,适用于网形高聚物的行为。但是没有一种高聚物是真正服从这规律的。

此后这种模型的研究有过惊人的发展,采用了复杂的并联串联,甚至用了一系列不同硬度弹簧和不同粘性的粘壶的组合来模拟高聚物的松弛过程。唯一的目的是希望机械地得出结果,来正确地描述高聚物的应力松弛和弹性后效。这些模型和参数量往往可以凑得适合某一个特例,但是条件一改变又不能适用了。所以很多这些类似的工作是没有多大意义的。仅在最近 15 年中开始出现新的模型,它是根据高分子的结构提出的,具有严格的物理意义。

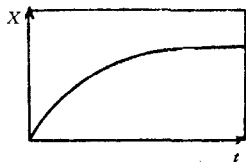


图 4.6 Kelvin 模型的位移与时间曲线

2. 高聚物的力学模型

Кобеко, Френкель, Александров 根据高聚物的结构和分子运动机构提出一种模型如图

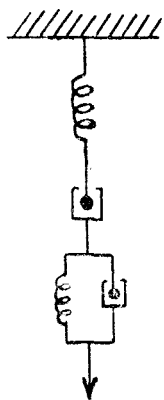


图 4.7 Кобеко-Френкель-Александров 模型

4.7 所示。他们设想高聚物的形变是由三项组成的。第一项为硬弹簧 K 产生的弹性形变,即当外力很快的作用下表现服从 Hooke 定律的普弹性,这种弹性是由分子的键角键长的改变所贡献的,弹簧的形变很小,弹性模量很大。第二项为粘壶 η 所产生的粘性形变,相当于高聚物的不可逆塑性形变。第三项为弹簧 K_1 与粘壶 η_1 并联的组合,是一种粘弹性物体的形变,相当于高聚物分子键的伸展和捲曲所表现的高弹形变。这三项形变应当加合起来。硬弹簧的弹性系数 K 相当于普通物质的杨氏模量,粘壶的粘性系数可以从高聚物的粘度得到,而第三次中的弹簧为柔性高分子键回复到原有无序构象的力,可以从高分子键的统计力学计算,而粘壶 η_1 代表反抗构象变化的粘滞阻力。他们的模型实质上是 Maxwell 和 Kelvin 二种单元模型的串联组合,因此任何情况下均有松弛现象。更重要的是,他们的模型是从高聚物的结构观点出发的,这种出发点使高聚物的松弛过程的了解向前推进了一步。十二年以后,Ребиндер* 在研究高分子的另外的性质时,也提出了相同的模型。但是这种模型也有一定的缺点。首先由此模型得到的运动方程式很复杂,而计算结果也只能与实验结果定性地符合;其次这样的模型只有一个松弛时间 τ ,而实际上高聚物的松弛时间有很宽分布。

Каргин, Слонимский 认为上述的模型应该是一个高分子链段的模型,所以整个高分子的力学模型应该是许多上述模型的串联组合。但必须指出高分子链段本身是不能流动的,因此模型中粘壶 η 应该换成粘壶中的球。而整个有 n 个重复单元的组合应该放在粘性液体中如图 4.8 所示。这样的模型有两个特点,第一模型放在粘液中可以表示高分子间的相互作用。第二,模型由重复的运动单元组合而成,各个单元的系数 K, K_1 粘性系数 η, η_1 是相同的,相当于每个

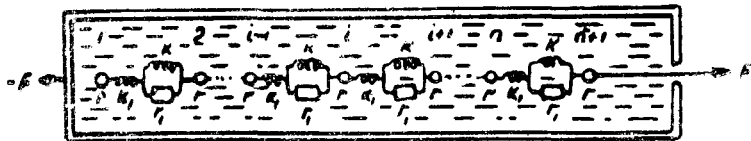


图 4.8 Каргин-Слонимский 模型

* Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. ж. 10, 223 (1948).

分子鏈段都是相同的。虽然只有四个参数，但是可以得出很寬的松弛時間譜。这四个参数是高聚物力学性質的特征数，第五个特征数就是聚合度，也就是代表模型的重复单元数。从这模型可以导出流动温度与分子量的关系，已經得到实验的証实*。如果使 η 趋向于无限小即粘度趋向于极小，模型可以得到高聚物溶液的力学性質理論，因为高聚物本体的粘度为 10^{12} — 10^{13} 泊，而溶剂的粘度为 0.01 泊的数量級可以看作极小。

松弛時間譜的得到可以由如下的物理概念出发。以物理中的单摆为例，如图 4.9 所示在两个振动頻率完全相同的单摆中間有弱的耦合时，就产生两个极相近的振动頻率。因此 N 个同样的单摆有弱耦合时，有 N 个振动頻率。如果把上述单摆放在粘性液体中，振动就变成非周期性运动，即位移 $x = x_0 e^{-t/\tau}$ ，振动頻率变成松弛時間。上面的模型 N 个耦合的振动单元串联組合，放在粘性液体中，将产生 N 个松弛時間。总位移

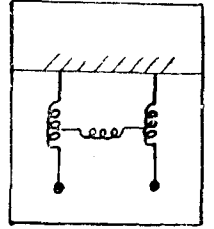


图 4.9 耦合单摆示意图

$$x = \sum_{i=1}^N x_{0i} (1 - e^{-t/\tau_i})$$

此处 N 是重复单元数 X_{0i} ， τ_i 并非任意数值，而是被四个特征数所决定的。因此真正的高聚物

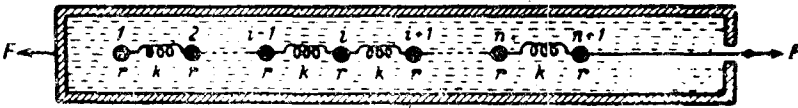


图 4.10 簡化的 Каргин-Словимский 模型

模型有如很多 Maxwell 和 Kelvin 模型的組合。如果知道頻率温度与形变的关系，就可以由此計算松弛時間譜。

模型还可以加以簡化，因为高聚物的普弹形变很小，可以略去。模型可以簡化成如图 4.10 所示。假設这模型中的弹簧和小球数目无限增多，这种极狠情况将得到弹性弦在粘液中运动的微分方程。

3. 力学模型的电学模拟

上述弹簧粘壶組合体系的力学性質，可以用相对应的电学元件所組成的綫路的电学性質来模拟。假如我們按照下列力学参量和电学参量的对应关系：

力 学 参 量		电 学 参 量	
应 力	σ	电 压	V
形 变	ϵ	电 量	Q
弹性模量	E	电容的系数	$1/C$
粘滯系数	η	电 阻	R

可以得到下列力学基本定律的电学对应式：

Hooke 定律: $\sigma = E \epsilon$ $V = \frac{1}{C} Q$

Newton 粘流定律: $\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$ $V = R \frac{dQ}{dt} = RI$

因此力学性質和相对应的电学性質有完全的类比性。力学模型的元件和电学的元件也相对应

* В. А. Каргин и Г. Л. Словимский, ДАН 62, 239 (1948); ЖФХ 23, 563 (1949).

如图 4.11 弹簧可以与电容相对应, 而粘壶与电阻相对应, 理想的电容在电压作用下或弹簧在

外力作用下贮藏了能量, 当电压或外力除去时可以全部放出。而电阻和粘壶都消耗能量变成热。弹簧粘壶并联组合的模型与电阻电容的串联电路相对应, 因为前者之外力等于弹簧与粘壶所受力之和, 而后者总电压为电容上降压与电阻上降压之和。同时弹簧与粘壶串联的模型与电阻电容的并联相对应, 由于前者的总形变等于弹簧与粘壶的形变之和, 后者总电流等于电容内流过的电流与电阻中流过的电流之和 (电流是单位时间内流过的电量。)由此说明完全可以用电路来处理力学的计算方便, 已经有很成熟的方法和技巧。

所以通过高聚物的力学模型就可以用电学模拟的方法来研究高聚物的力学性质。这方面的工作目前还没有发展。

一个有趣的例子就是 Каргин-Слонимский 的高聚物电学模型, 其简化的图可以图 4.12 的电路来模拟 (未简化的模型也可以用电路来模拟但更复杂), 这种电路有如电话传输线, 如果在线的一端输入一个电脉冲, 在传输过程中将不断衰减而消失, 因为电路中每一个重复单元相当于一个移相器, 因此在传输中损失角是不断加大的。高聚物的力学性质犹如长线的电学性质, 如在高聚物长棒的一端加上一个冲击力 (力的脉冲), 也同样由于传播中的衰减传不到另一端。电机工程师常在电话线传输线中加入适量的电感来补正相移, 使衰减程度减小, 因此在高聚物棒上也可以用类似的方法来进行实验, 即在棒上加上许多重金属的环如图 4.13 所示, 使棒的力学性质有了改变力学内耗可以减小。这里重金属环的质量是与电感对应的, 因为电感 L 与电压的关系是 $V = L \frac{dI}{dt} = L \frac{d^2Q}{dt^2}$, 而质量 m 与作用力的关系是 $F = m \frac{d^2x}{dt^2}$ (Newton 第二定律)。电压与作用力相对应, 位移 (形变) 与电量相对应, 所以电感应与质量相对应。

4. 松弛现象的数学理论

以上是松弛理论的模型处理现状, 模型之优点在于直观性, 而数学理论的优点在于逻辑上的严整性。这两种处理方法最后是可以统一起来的。

许多物理学家都曾企图得到描述松弛过程的数学理论, 但是都没有得到很好的结果, 因此就走经验公式的道路。其中一个 Kohlrausch, 他研究玻璃丝, 蚕丝, 橡皮的松弛现象很多年, 在 1863 年找到了一个应力松弛公式, 当形变保持恒定时,

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 e^{-at^k} \quad 0 < k \leq 1 \quad (4.5)$$

其中 σ_0, σ_1, a 均为正数。公式的准确性达到令人吃惊的程度, t 从几秒到几年, 实验值与计算值重合, 误差在百分之一以内, 而且对金属, 玻璃, 蚕丝等同样地好。Kohlrausch 也特别注意这些松弛现象的分子运动机构, 1863 年他曾说过为了解这些现象, 必须允许分子具有

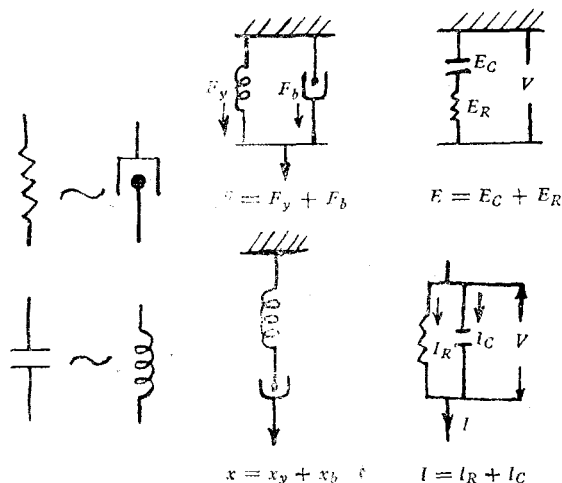


图 4.11 力学模型的电学模拟

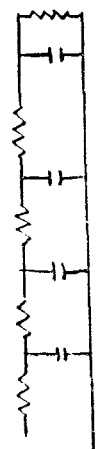


图 4.12 Каргин-Слонимский 简化模型的电学模拟

更复杂的内部运动,否则是不可能解释的。而現在我們知道,这种分子的内部运动就是柔性鏈中鏈段的运动。他因此作出結論,为了彻底搞清現象,必須在很寬的温度范围内观察这种現象,而現在我們用温度-形变的研究方法能在很寬的温度范围内得到松弛現象的全部内容。所以可以說 Kohlrausch 已經清楚地体会了松弛現象的物理内容。其他許多分子运动論的学者如 Clausius 也感觉到了这点。高弹性动力学与气体动力学相似,上世紀的物理学家已經有所体会,但无足够的实验資料來說明这些現象的动力学理論的根据。上世紀末在 *Annalen der Physik* 杂志中发表了許多富有意义的論文,目前还没有完全發揮其功用。

我們今天来看 Kohlrausch 的式子,当 $\sigma_0 \neq 0$ 时表示网形結構高聚物的应力松弛,最后有剩余应力;当 $\sigma_0 = 0$ 时表示流动体的应力松弛,应力最后全部流散到零。

1874 年, Boltzmann 用特殊的方法考虑这一問題,他总结了自 1835 年发现弹性后效以来的所有有关工作,认为理論上沒有收获。他提出从两个假定出发,而对分子結構可以不作任何假定,可以从理論上了解松弛过程。当时所有的实验都表明了这样一个事实,那就是在連續二次得到同样的形变中后者所需的应力少于前者。故 Boltzmann 第一个假定是高聚物的形变与应力之关系满足 Hooke 定律,但在 t 时刻所需应力除正比于 t 时刻之形变一項外,要減去 t 时刻以前曾經发生过的形变在 t 时刻的后效。第二个假定是 t 时刻以前的期間所发生的各次形变在 t 时刻引起的应力減少是彼此独立的,所以互相迭加。用数学来表示,如果用在 t 时刻以前的期間中 τ 与 $\tau + \Delta\tau$ 時間内有形变 $\epsilon(\tau)\Delta\tau$ 发生,則 t 时刻产生形变 $\epsilon(t)$ 所需应力为:

$$\sigma(t, \epsilon) = E\epsilon(t) - f(t - \tau)\epsilon(\tau)\Delta\tau$$

其中 $f(t - \tau)$ 是一个随時間而逐漸衰減的函数,如图 4.14 所示。如果 t 时刻以前有过多次形变,則按后效迭加的假定,

$$\sigma(t, \epsilon) = E\epsilon(t) - \int_0^t f(t - \tau)\epsilon(\tau)d\tau \quad (4.6)$$

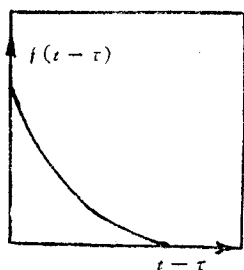


图 4.14 记忆函数

这就是 Boltzmann 方程,他是用张量的形式写出的,就是表示六个这样的关系。虽然这些想法是非常天才的,但 Boltzmann 自己对它一点办法也沒有,因为当时的数学家还不知道怎样处理这样的方程式。

$f(t - \tau)$ 表現物体对过去的形变的记忆, Boltzmann 称它为记忆函数。这一函数表征物質的力学性質,在完全了解物質的結構和分子运动以后,可以得到函数的具体形式。例如从 Каргин-Слонимский 模型可以导出 Boltzmann 方程,并得到了具体的记忆函数,这就把模型处理和数学理論统一起来。但是在沒有充分了解物質的結構

和分子运动的細节以前,必須由实验来确定记忆函数的具体形式,正如必須由实验来确定楊氏模量与粘滯系数一样。不幸的是 Boltzmann 任意地选择了一个易于积分的函数形式,使計算結果大大簡化,这样得到的結果后来的研究者们想验证它,但与实验結果不符,这样就认为理論是不对的,因为在后来的年代中把 Boltzmann 最初的方程式也抛弃了,而实际不正确的只是他所选择的函数形式。至于 Kohlrausch 的工作 Boltzmann 或者不知道或者知道而沒有应用。我們現在知道记忆函数可用下式表示 $f(t) = \sum A_i e^{-a_i t}$, $a_0 = 0$, 这函数与 Kohlrausch 式有很密



图 4.13 用金属环改变高聚物力学性質示意图

切的联系。可以从 Kohlrausch 式导出记忆函数形式,作为正确函数的简化形式。

我們現在从 Boltzmann 方程来看应力松弛的情况,

即 $t < 0$ 时, $\varepsilon(t) = 0$; $t \geq 0$ 时, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$ (常数)
則

$$\sigma(t) = E\varepsilon_0 - \int_0^t f(t-\tau)\varepsilon_0 d\tau = \varepsilon_0 \left[E - \int_0^t f(t-\tau) d\tau \right]$$

但

$$\int_0^t f(t-\tau) d\tau = \int_0^t f(\tau) d\tau$$

故

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left[E - \int_0^t f(\tau) d\tau \right] \quad (4.7)$$

$t = 0$ 时, $\sigma(0) \stackrel{\varepsilon}{=} E\varepsilon_0$, 即 Hooke 定律。 $\sigma(t)$ 将随时间之增加而减小, 其趋向决定于 $\int_0^t f(\tau) d\tau$ 的数值。这里只能有两种情况, 即 $\int_0^\infty f(\tau) d\tau \leq E$, 因这积分如果大于 E , 在 t 大时 $\sigma(t)$ 将是负值, 没有物理意义。当 $\int_0^\infty f(\tau) d\tau = E$ 时, $\sigma(\infty) = 0$, 即应力最后达到完全流散, 是流动体。当 $\int_0^\infty f(\tau) d\tau < E$ 时最后有剩余应力, 所以是网状结构高聚物, 所以 Boltzmann 方程对流动态及高弹态均适用。当 $\int_0^\infty f(\tau) d\tau < E$ 时, 令 $E - \int_0^\infty f(\tau) d\tau = E_\infty$, 则 $E_\infty < E_t < E$, 在 $t = 0$ 与 $t = \infty$ 时物体都服从 Hooke 定律, 但其杨氏模数不同。从 E 变到 E_∞ 的期间发生松弛现象。当 $\int_0^\infty f(\tau) d\tau = E$ 时, 可以证明的确在 $t \rightarrow \infty$ 时能得出平衡流动方程。

将式(4.7)两边求导数, 得

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -\varepsilon_0 f(t)$$

这就是如何求记忆函数的答案, 测定 $\sigma(t)$ 曲线再求微商即得。我开始做这方面的研究时非常吃惊为什么把这样好的方程忘了, 因此就重新叙述了 Boltzmann 的方程, 其中也提到 Kohlrausch 的工作*。我曾做过很多高聚物的应力松弛, 都符合 Kohlrausch 的函数。从他的函数可以得到 $f(\tau)$ 的表达式。因

$$f(t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{d\sigma(t)}{dt}$$

用 Kohlrausch 式, $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 e^{-at^k}$

得

$$f(t) = \frac{\sigma_1 a k e^{-at^k}}{\varepsilon_0} t^{k-1}. \quad (4.8)$$

Boltzmann 方程最重要的结果是使我们可以从一种松弛过程推知其它松弛过程。例如从应力松弛实验求得记忆函数就可以推知在交变形变 $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$ 的情形。即是说由一种松弛现象规律求出 $f(t)$ 之后就可以得到其它松弛现象的规律, 即对一种试样只做一次实验即可, 这就是以前所讲过的由温度-形变曲线可以推知一切松弛过程。这在原则上是可以的, 但在这领域内

* Г. Л. СЛОВИМСКИЙ, Ж. Техн. Физ. 9, 1791 (1939), Acta Physicochimica URSS 12, 99; 931 (1940).

还没有正經地完成过。在我1939年的論文中提到如何从应力松弛得到伸长曲线。

Boltzmann 方程的类型現在我們已有求解的技术,可惜直到目前还没有很好利用。同应力的式子相似,我們也可以写成形变的 Boltzmann 方程

$$E\varepsilon(t) = \sigma + \int_0^t \varphi(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (4.9)$$

式中 $\varphi(t-\tau)$ 是与 $f(t-\tau)$ 相对应的记忆函数,知道其中一个可以求出另一个。这方程便于在恒定应力下研究 $\varepsilon(t)$, 即蠕变现象。当 $\sigma = \sigma_0$ (常数) 时,

$$E\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[1 + \int_0^t \varphi(\tau) d\tau \right] \quad (4.10)$$

以上是被大家忘掉了的 Boltzmann 的工作,到现在还未給予应有的重視。文献中常出現如下的錯誤:从应力松弛($\varepsilon = \varepsilon_0$)得到实验規律 $\sigma = \frac{A\varepsilon}{t^m}$, 把这規律应用于流变的情况,即 $\varepsilon = at$

的情况,誤为应力松弛应按 $\sigma = \frac{Aa}{t^{m-1}}$ 的規律进行。这是錯誤的,当然实验不可能証实这結果。

其錯誤就在于 $\sigma = \frac{A\varepsilon}{t^m}$ 这規律是在 ε 为常数的特定情形下得到的,現在 $\varepsilon = at$ 是 t 的函数,

应该回到 Boltzmann 方程去导出 $\sigma(t)$ 的規律,而不是机械地代入 ε 为常数时所得到的式子中去。

1881 年意大利数学家 Volterra 提出了新的数学領域,正是 Boltzmann 所缺少的数学工具。当自变量是数时,与它对应的数叫函数,当变量是函数时,与它对应的数叫泛函。例如在 $a \leq x \leq b$ 間 $Z(x)$ 曲线下的面积 $y = \int_a^b Z(x) dx$ 是对应于变量 $Z(x)$ 的数,其值依赖于函数 $Z(x)$ 。Volterra 的理論一开始就以最完整的形式出現,在 Boltzmann 的理論中找到了应用,所以上一世紀懂得 Boltzmann 理論的是 Volterra,但是 Volterra 的工作这样复杂,当时几乎沒有人很好了解。他說現时刻的形变非由現时刻之应力所决定,因此由 $\varepsilon(t) = \Psi(\sigma)$ 出发寻找形变应力关系,得不出任何結論。而現时刻的形变依赖于試样的整个应力历史,即形变的过程应用泛函的形式来描写 $\varepsilon(t) = \Phi[\sigma(t)]$, 即現时刻的形变是由試样所曾經受过的应力历史所决定的。

Volterra 并且指出,可以把泛函展开成級数形式,

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \Phi[\sigma(t)] \\ &= \frac{\sigma(t)}{E} + \int_0^t \phi_1(t-\tau) \frac{\sigma(\tau)}{E} d\tau + \\ &\quad \iint \phi_2(t_1, \tau_1, \tau_2) \frac{\sigma(\tau_1)\sigma(\tau_2)}{E^2} d\tau_1 d\tau_2 + \iiint \cdots + \iiint \cdots + \cdots \end{aligned} \quad (4.11)$$

取其綫性近似即取其前兩項就得 Boltzmann 方程。如果考虑 σ — ε 間的非綫性現象应取更多的項。所以 Hooke 定律是弹性現象中最一般的綫性方程,而 Boltzmann 方程是松弛現象最一般的綫性方程,理論都已准备好了,等待应用。目前还只停留在原則上,具体的应用还未开始。

第五講 玻璃态和流动态

1. 玻璃态高聚物的堆砌密度

在玻璃态时高分子鏈不能移动，而在高弹态时分子移动是以鏈段移动为主的，但当温度低于玻璃化温度时，鏈段也不能移动了。首先来看玻璃中分子的排列情况，小分子很易排列，在玻璃中可以很快排列好，但大分子則不然。若分子鏈是比較柔性的也能紧密堆砌，若分子鏈是比較刚性的，則堆砌不紧密而是松的；甚至在玻璃态时还有可能繼續进行排列，虽然速度是非常慢的，因此玻璃的体积在一定长时期内会改变，即发生体积松弛現象。玻璃态高聚物的体积 V 可以看作由两部分組成，紧密堆砌时的体积为 V_0 ，不紧密堆砌时則为 $V_0 + V_1$ ，分子鏈的刚性愈大 V_1 就愈大。当分子流动性不大时， V_1 不改变，当流动性存在时， V_1 逐漸减小直至 $V_1 \rightarrow 0$ ，所以得到玻璃态高聚物的各种不同的堆砌密度。体积松弛的規律可以 Avrami 提出的公式来表示：

$$V = V_0 + Ae^{-at^k}, k = 2 \sim 4 \quad (5.1)$$

这与 Kohlrausch 应力松弛公式极相似，只是在那里 $0 < K \leq 1$ ，所以体积松弛和形状松弛机理是不同的，为什么？現在还不清楚。玻璃体在很低温度时（此时无松弛过程）有許多有趣的性質，首先是热力学性質。玻璃体并不在平衡态，但是很稳定，由于过渡到平衡态的过程极慢，可以认为体系差不多是在平衡态。初看似乎很不合理，事实上我們常常这样做，如氫与氧混合物体系不是平衡态，稳定的是水，又如纖維素的酯化过程，纖維素对它的氧化产物二氧化碳与水來說，不是稳定态，但是它生成酯的过程更快。元素周期表两端的元素对周期表中部的元素來說比較不稳定，但是并不蜕变成周期表中部的元素，因为这过程緩慢到不可觉察，因此我們把它們当作稳定元素。所以这是速度問題，玻璃态高聚物无疑地可以应用热力学。在各种不同条件下得到的高聚物玻璃，性質不一定相同，例如密度。天然纖維素和粘液絲都是玻璃态，但是分子鏈堆砌的紧密度不一，堆砌最紧的是纖維素，最松的是粘液絲，水化纖維素逐漸向天然纖維素的堆砌轉变，这样可以得到一系列不同堆砌密度的纖維素。分子鏈的柔性刚性对玻璃态的分子堆砌很有关系。例如聚苯乙烯分子鏈是柔性的，但捲曲过程緩慢，需要一定的時間，因为分子鏈的卷曲，需經許多內旋轉并克服分子附近的吸引力。从力学方法去研究聚苯乙烯，假如力作用的速度很快，分子鏈表現是刚性的。在冷却时分子鏈来不及排列，因而成为堆砌松的玻璃。当进行热力学研究时，要达到热力学平衡，時間很长，所以分子鏈表現为柔性的，就是說，从力学与热力学方法去評價分子鏈的柔性，結論是可以不一样的。

如何識別聚苯乙烯分子鏈的堆砌是否紧密？最好研究其溶解热*。当分子鏈堆砌紧密时，

分子間距离相当于一能量最低值，溶解热应与分子量无关；若分子鏈堆砌松，則堆砌紧密度依赖于分子量。可以氫化单体作为溶剂，初看起来聚苯乙烯溶于乙苯，应无热效应，实验指出要放出很多的热，且分子量愈大，热效应也愈大，达几个卡/克。又如聚异丁烯溶于异辛烷时，溶解热为零。說明聚异丁烯分子鏈的柔性大，堆砌紧密，溶解时无热效应。因此可以从溶解热推知高分子鏈堆砌的松紧程度。

由于分子鏈堆砌的不紧密，給予形变的可能性。

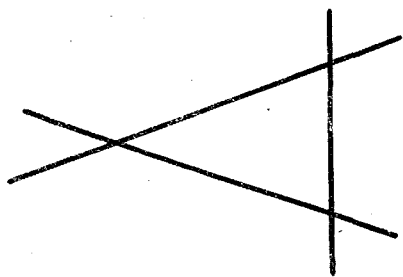


图5.1 刚性棒的堆砌

* A. A. Тарер и В. А. Каргин, ЖФХ 32, 2694 (1953).

例如分子链是刚性棒时,堆砌将很松,如图 5.1 所示,所以在外力作用下会发生形变。硅酸盐玻璃很脆,外力作用下易断裂,伸长只有 0.1—0.2%。高聚物玻璃却可以伸长 3—4%,断裂伸长可达 8—4% 的玻璃就不能说是脆的了。但是聚异丁烯玻璃由于分子链堆砌紧密也很脆。

2. 强迫高弹性

在玻璃态时力学松弛的过程非常慢,几乎是不进行的,但可在外力下加速这过程的进行。分子的移动,必须越过位垒 U 如图 5.2 所示。活化能是从热运动得来的,当 $kT \gg U$ 时,分子可以自由运动,是气体;当 $kT \approx U$ 时,分子可以同它的近邻分子交换位置,是液体;当 $kT \ll U$ 时,分子只好处于一种状态不能移位,在玻璃态时是固体,如玻璃。分子移动的位垒如图 5.2 所示,在外力作用下,由于把分子间距离拉得愈远时,所作功(力×距离)就愈大(图 5.2);位垒将改变如图 5.2 中虚线的情况。因此活化能沿作用力的方向减小,使移动较易,而作用力相反方向的移动活化能增加,移动困难,除了要克服原来位垒做功,同时还要克服外力做功。这样就可以了解作用力大小对松弛时间 τ 的影响。松弛时间是温度 T 与应力 σ 的函数,按照 Maxwell 松弛时间

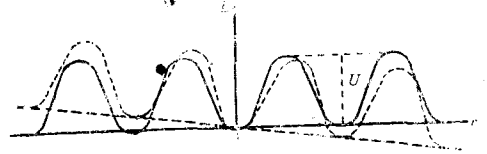


图 5.2 分子在外力作用下位能的变化

$$\tau = \eta / E, \quad (5.2)$$

其中 η 为粘度, E 为弹性模量,而

$$\eta = \eta_0 e^{H/kT}, \quad (5.3)$$

对高弹形变的弹性模量与温度成正比,但粘度的温度依赖性比弹性模量的温度依赖性大得多,可以忽略后者的影响。因此

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}, \quad (5.4)$$

其中 U 项包括 σ 的依赖性, Александров-Лазуркин 等*认为

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - a|\sigma|}{kT}}, \quad (5.5)$$

这样就表明了应力对松弛过程的影响和升高温度相似。玻璃态小分子物质在作用力下形变很小,但当作用力超过其本身的断裂强度 F_n 时,玻璃就断了(图 5.3)。玻璃态高聚物在作用力

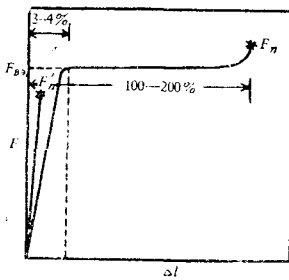


图 5.3 玻璃高聚物的强迫高弹性

下的形变行为就不同,当作用力 F 很小时,形变与小分子玻璃的情况差不多,但拉长到 3—4% 时不会断裂,当作用力增大使松弛时间与拉伸时间同数量级时,产生松弛现象,相当于高聚物的高弹态,其时形变达 100—200%,这叫玻璃态高聚物的强迫高弹性。在拉伸过程中,分子被拉长,当外力去掉时拉长了的分子由于在玻璃态,分子链的构象被冻结,所以不能回复原状。这种拉长的高聚物玻璃是各向异性的,例如有双折射,它可以长时间地存在,但当温度升高至玻璃化温度以上,松弛时间短,拉长的分子即自动收缩,所以可以肯定是真正的弹性形变。高聚物玻璃易拉长而不碎,是由于高分子双重结构特性,小结构单元(链段)给予形变,而大结构单元(整个链)给予强度。

* Г. И. Гуревич, Ж. Техн. Физ. 17 1491 (1947).

3. 脆性

強迫高弹性与温度有关,在軟化温度时任何小的作用力可使之发生高弹形变,温度低时必须较大的外力帮助下才能发生高弹形变。而且必須 $F_n > F_{B\beta}$, 若 $F_n < F_{B\beta}$, 玻璃就断裂。 F_n 与 $F_{B\beta}$ 对温度的依賴关系不同,断裂强度 F_n 随温度下降而增加,但 $F_{B\beta}$ 的增加更快如图 5.4

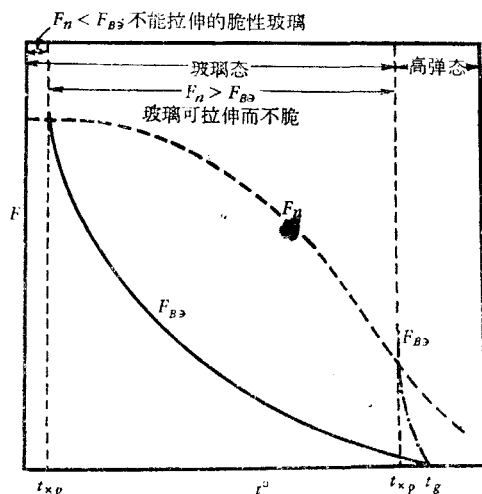


图 5.4 強迫高弹性与断裂强度的温度依线性

依赖于作用力的速度。在许多英美的教科书中,当说明聚合度对 T_{xp} 与 T_g 的影响时,往往画出错误的图如图 5.5,似乎脆点在玻璃化温度之上,高弹态变成脆性,显然是不对的。为什么会有这样的错误呢?由于他们测定 T_g 时是用缓慢过程测定的,如观察体积的膨胀,或者在作用力下测定硬度的改变;而 T_{xp} 则由很快的冲击过程来测定,如将高聚物玻璃在高速下旋转然后给予打击,观察在某一温度使玻璃断裂而得到脆点的。因此在完全不同的速度下来比较 T_{xp} 与 T_g , 没有注意到作用力的速度愈大 T_{xp} 与 T_g 愈高,英美的作者由于没有注意到这个松弛现象的特点产生了上述严重的错误。现在我们了解松弛过程后,可以在相对应的速度下分别作出不同温度下 F_n 与 $F_{B\beta}$ 的改变关系,从二曲线相交点取得脆点 T_{xp} 。这样得到的曲线才能正确表示

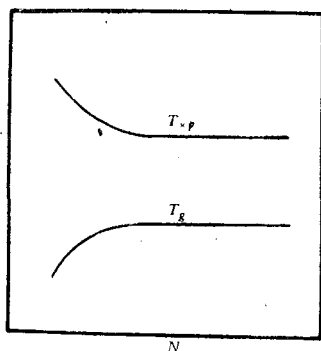


图 5.5 聚合度对 T_{xp} 与 T_g 的影响 (错误的)

T_{xp} 与聚合度的关系,如图 5.6 所示,找到高聚物玻璃的不脆区间。

4. 粘性流动

非结晶性高聚物有玻璃态,高弹态和流动态。前两态已经讨论过了,现在就要讨论流动态。

高聚物流动态的发生具有它自己的特性,温度形变曲线上流动点与高聚物的分子量和作用力的速度有关,作用力愈快,流动温度愈高,描述流动过程用粘度,但是必须测定真正的流动而不是弹性形变与塑性形变的加和。粘度的温度依赖性可用下式表示

$$\eta = \eta_0 e^{H^*/RT} \quad (5.6)$$

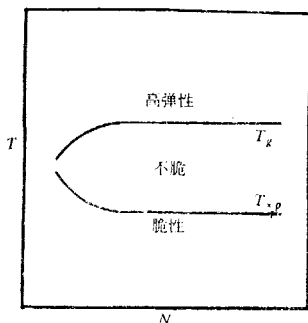


图 5.6 聚合度对 T_{xp} 及 T_g 的影响 (正确的)

式中 η_0 是一常数, H^* 表示流动活化能. 将上式取对数, 则

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{H^*}{RT} \quad (5.7)$$

从 $\ln \eta - \frac{1}{T}$ 作图, 图 5.7 的斜率可以得到流动活化能的数值.

在外力作用下, 分子移动的位垒降低(见图 5.2)促使高聚物的流动, 流动相当一个分子穿过分子间的孔穴, 因此, 首先必须排挤周围的分子, 生成孔穴才能流动, 就是说 H^* 与挥发热有关:

$$H^* = \beta H_{\text{挥发}} \quad (5.8)$$

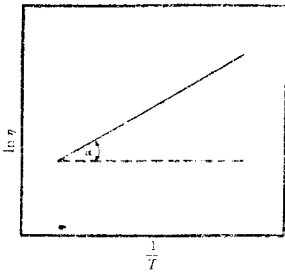


图 5.7 高聚物粘度的温度依赖性

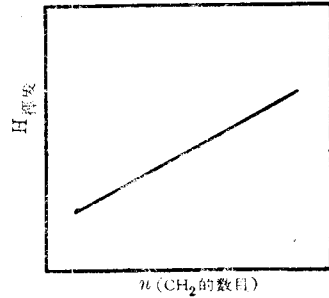


图 5.8 挥发热的分子量依赖性

一般小分子液体的 $\beta = \frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$. Eyring 观察到碳氢化合物的

$$H_{\text{挥发}} \propto M,$$

每增加一个克分子 CH_2 , $H_{\text{挥发}}$ 的增加约为 2 千卡/克分子, 如图 5.8 所示, 相当于 H^* 增加 0.5 千卡/克分子. 按这数值来推算一个有 1000 个 CH_2 单元的聚合物, $H_{\text{挥发}}$ 将需要 2000 千卡/克分子, 而 C-C 键断裂只须 80 千卡/克分子, 因此高分子在挥发以前已经分解了. 而且按这样的计算 H^* 也将达 500 千卡/克分子, 所以高聚物的流动不可能是整个链的移动.

对高分子来说当分子量 M 达到一定大小(相当于 10—30 个碳原子的链)之后 H^* 是常数, 见图 5.9, 这说明高聚物的流动不必要产生象分子链一样大小的孔穴. 高分子链流动时是分段位移的, 因此能流动的高分子是柔性链. 刚性链只能整个分子移动, 在达到流动的温度以前, 已经分解.

柔性高分子链段的热运动是无规的移动, 在外力作用下使链段的移动有一个择优的方向, 可以想象 M 愈大时, 链段移动都向同一方向的机率愈小. 因此与高分子的两种结构单元的移动相应而有两种粘度:

- (1) 链段的移动, 粘度与小分子差不多, 与分子量无关;
- (2) 整个分子的移动一般很困难, 即粘度很大, 且依赖于分子量.

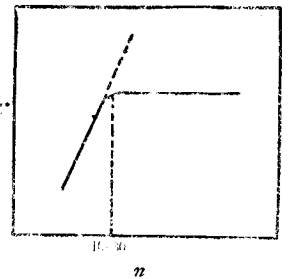


图 5.9 流动活化能与分子量的关系

总之, 柔性链高聚物流动的第一特性是分段移动, 各链段在大分子中作无规的 Brown 运动, 所以流动对链段来说可以看作一种扩散过程. 第二特性是粘度随分子量增加而显著增大. 普通液体的粘度约 0.01 泊, 极粘的液体约 10^3 泊, 而高聚物约 10^{13} 泊. 第三特性是流动时分子链有构象的改变. 柔性高分子链在自由状态总是卷曲的, 在外力作用下流动时分子链伸展, 增加其与其他分子间的接触面, 摩擦力增加, 因而在流动过程中粘度逐渐增加一直到松弛现象

完成为止。所以高分子的流动不会是单纯的粘性流动，也伴随着高弹形变而使粘性流动的理論更困难，而且也常常使塑性与弹性混淆。测定时必须等待很长的时间，让松弛达到平衡，才得到真实的粘度，见图 5.10。

从数学式来看，高弹形变

$$\varepsilon = \sum A_i (1 - e^{-a_i t}), \quad a_i = \frac{1}{\tau_i} \quad (5.9)$$

τ_i 为松弛时间，塑性形变(不可逆)

$$d\hat{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta} dt, \quad (5.10)$$

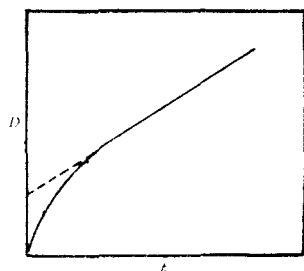


图 5.10 形变与时间的关系

当 σ 恒定时，

$$\hat{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (5.11)$$

若测定时间是 t ，对 $\tau_i \ll t, i = 1, 2, 3 \cdots m$ 的项，

$$1 - e^{-a_i t} \approx 1, \quad \sum_{i=1}^m A_i (1 - e^{-a_i t}) = \sum_{i=1}^m A_i;$$

对 $\tau_i \gg t, i = m+1, m+2, \cdots$ 的项

$$1 - e^{-a_i t} \approx 1 - (1 - a_i t) = a_i t,$$

所以

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^m A_i + \left(\sum_{i=m+1}^{\infty} A_i a_i \right) t \quad (5.12)$$

$$d\varepsilon = \sum_{i=m+1}^{\infty} A_i a_i dt = \frac{\sigma}{\eta_{\text{高弹}}} dt \quad (5.13)$$

实际测量的形变是

$$d\hat{\varepsilon} + d\varepsilon = \sigma \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta_{\text{高弹}}} \right) dt = \frac{\sigma}{\eta_{\text{实验}}} dt \quad (5.14)$$

即

$$\frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta_{\text{高弹}}} = \frac{1}{\eta_{\text{实验}}}$$

故

$$\eta_{\text{实验}} < \eta$$

当我们等待的耐心不够时，所测的粘度 $\eta_{\text{实验}}$ 则包含 η 和 $\eta_{\text{高弹}}$ ，值得我们注意。

高聚物的流动态具有实际意义。因为高聚物不流动，就不能加工成形，而且应当等待到完全的粘性流动使高弹形变松弛，才能得到好的制品，否则高弹形变冻结在玻璃态，形成内部应力，制品会裂开，特别是温度较高时更是显著。

高聚物的流动特性在形成纤维和薄膜时也有重要意义。熔融的硅酸盐玻璃，糖，或其他小分子玻璃体拉丝时，虽然拉出部分的丝细，所受应力大，而在熔球部分面积大所受应力小，但是由于温度的差别，所以玻璃丝还是从熔球中拉出来的，不在细的部分拉断。假若整个都保持同一温度就得不到丝而成小滴断裂。高弹物则不同，其粘度随流动的过程中增大，所以即使在恒温下也能拉丝成膜，这是与流动中的弹性形变分不开的。高分子在拉丝过程中逐渐取向，如分子链的柔性很大，松弛时间短，拉成的丝会逐渐收缩。如分子链太刚性又不易流动，所以只有中等柔性的高分子链才能成为好的纤维。

第六講 結晶高聚物

1. 高聚物有序結構的特点

当人工合成高聚物种类不多时,只有少数天然高聚物,如古塔波橡胶,天然橡胶,在一定情况下能够結晶,因此主要研究非晶相的性质。现在合成物质一天天多起来了,其中很多是結晶性的,如聚乙烯、聚酰胺、聚酯等。所以现在对高聚物晶相的研究非常重要,这方面的工作也渐渐多起来了。有趣的是最近对高聚物晶相的研究使我们对高聚物结构的認識更进了一步。而且过去关于高聚物非晶相结构的理論要加以修正,比較起来,目前对研究得较多的高聚物非晶相的了解倒反而落后了。

首先高聚物晶相与非晶相的区别要弄清楚。这对于小分子來說是很清楚的。小分子的晶相是有序的,非晶相是无序的。但是这概念对高分子來說沒有用处。对于高分子这成了复杂的问题。为了正确了解高聚物的晶相,首先必須了解有序的概念。通常認為在液体中分子排列无序是不对的。如分子不对称,在液相中排列并非完全无序的,多少有近程序。初看似乎沒有規則,实际不然。任一个分子与其周围的分子之間的排列多少有些規則性,而相距較远的分子之間則沒有規則性。所以有序的范围只有一、二层近邻分子,再远就沒有了。假如以某分子为中心,其周围分子的径向分布如图 6.1 所示。第一层近邻分子都分布在相距为 $3-3.5 \text{ \AA}$ 的球面間,第二层近邻分子分布在半径为 $6-7 \text{ \AA}$ 的范围内,再近一些,如在 $1.5 \text{ \AA}$ 的半径以内就沒有其他分子。再远一些,如大于 $7 \text{ \AA}$ 則分布几乎沒有一定的規則。以近邻分子出現的几率表示(见图 6.1),第一层分子排得比較規則,所以峯比較窄,比較高。第二层稍微乱一些,峯就矮一些,彌散一些。再远排列的規則性更差,各处几率相仿,就沒有峯了。所以液相中分子排列有近程序而沒有远程序。液相结构的另一特点是近程序的不稳

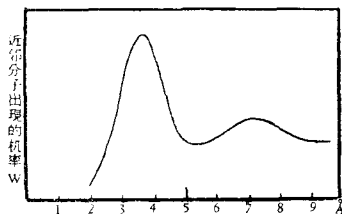


图 6.1 液体中分子的径向分布曲线

定性,由于分子的热运动,經常在改变位置,所以这样的有序結構是瞬时性的。时而組成,时而拆散,是一种涨落現象。有序排列存在的時間与分子在給定地点存在的時間相同,对小分子來說約为 10^{-6} 秒。高分子具有双重結構,必須先弄清楚什么叫做近程序,什么叫做远程序。若分子为刚性鏈,知其某一鏈单元的位置即可知其他鏈单元的位置。即沿着分子鏈高分子具有晶态結構的特征。刚性鏈本身帶來了一定的規律性,所以在一個鏈的方向就有远程序。那末鏈与鏈之間的排列怎样呢?由于分子間总有紧密堆砌的趋向,高分子鏈也不可能彼此交叉起来堆得很乱,而是彼此近乎平行成为鏈束(图 6.2)。实际上高聚物的密度和小分子的密度差不多,这个事实可以說明高分子的堆砌相当紧密而不是很疏松的。由于每个高分子的尺寸比小分子要大得多,分子鏈相互取向的消失必然比分子长度大得多的区域里才显现。因此它們在液相中有

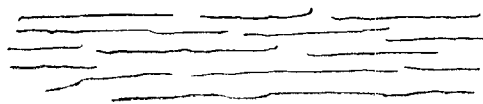


图 6.2 鏈束結構示意图

序化的区域也应该比小分子的大得多。所以高聚物非晶相是液相。其特点为有序化的范围比普通小分子大得多,但重要的是这种有序化只是液相的有序而不是晶相的有序。虽然每个鏈单元排列有一定規則,但假如研究溶解热,相变热效应等可以發現它是液相的。而从 X-射綫衍射图来看,鏈单元間的排列是有序的,似乎是晶相,但仔細研究 X-射綫衍射图也可以知道是液相。直到目前 X-射綫衍射工作者是用标准方法研究的。他們研究主要是从几何的观点而不是从物理的观点。因为有序就認為是晶相,所以把纖維素,聚乙烯醇,聚氯乙烯都看成是有晶相的。事实上晶相只存在于这些几何結構研究者的脑袋中,而这种有序性只有大分子結構

的特点而已, 高分子结构单元的有序排列正是高分子的近程序。这种有序性存在的時間由于分子很大, 不易运动, 一旦有序性生成实际上可认为是永远存在的。但是这种稳定的時間长, 不能証明它的晶相, 只是涨落的时间极长而已。

柔性鏈高分子也多少存在这种有序程度, 其差別仅是整个鏈束可以弯曲。所以不久以前 Каргин, Китайгородский, Слонимский* 提出了鏈束結構的概念, 即认为高分子組成鏈束而不是完全卷曲相互纏結的。即在高聚物非晶相中也有相当程度的有序性。

过去所有书上对結晶高聚物的織态結構都采用 Gerngross-Herrmann 的模型(图 6.3), 认为

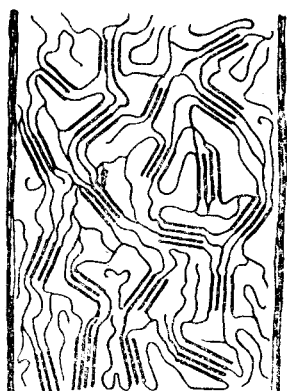


图 6.3 Gerngross-Herrmann 提出的高聚物織态結構模型

为每一个高分子鏈同时可以貫穿几个晶区和非晶区, 在非晶区中分子鏈是卷曲而相互纏結的。这种模型在黑板上画画很容易, 但是在实际上很难实现。从 X-射綫衍射的研究知道有序区的寬度約为 $50 \text{ \AA}$, 长度約为 $500 \text{ \AA}$, 相当于鏈束內約有 50 个鏈, 即使結晶度是 50%, 从純几何的考虑也很难設想怎样可使每一个处于晶相中的分子鏈在另一半空間完全混乱地散开来而不久又得进入另一个有序排列的晶区, 如此反复数次。这个模型和分子紧密堆砌的原則是不相容的。我和 Китайгородский 曾想办法如何利用这个模型, 很久也想不通。結晶度更高的高聚物, 如結晶度可达 90%, 就更难設想了。所以必須放弃上述观点。

高聚物結晶速率的研究結果也不能用上述模型来解释, 已知許多結晶高聚物的結晶是很快的, 如聚乙烯, 聚酰胺等几乎瞬时結晶。若非晶相分子鏈完全无規地纏結在一起, 由于大分子的松弛時間很长, 無論如何不可能在几秒鐘內把它們規則地排列起来。或者是我們对松弛現象的理解不对, 或者是这种結晶过程的模型不对, 我們对松弛現象研究得很好, 可見毛病在于上述模型有問題。

所以不論刚性或是柔性鏈分子都有鏈束的有序結構, 在非晶相中已經有了晶相排列的准备。这样才能够很快結晶。这些想法已从电子显微鏡的观察中得到証明。結晶高聚物的电子显微鏡照相中看不到晶体而是很多綫, 就是鏈束。非結晶性高聚物也一样是綫状的图形。

2. 晶相結構

高聚物的晶相可分为两类。一类晶体可由稀溶液培养, 具有規則的几何外形, 有晶面及晶稜, 有方向性等晶体的特点。这类晶体的大小可至 10^{-1} mm , 可用 X-射綫进行考察。但其衍射图却与液体的一样。仔細研究則可以看到长周期性, 周期約为 $100 \text{ \AA} - 200 \text{ \AA}$ 。所以結論是小結構单元是无序排列的, 而大結構单元是有序的, 才有一定的界面。既有規則的外形, 有晶面, 則必然会有内部結構的規律性。另一类高聚物晶体从 X-射綫衍射图看来似乎是晶相的, 但是在电子显微鏡下看起来却无一定的界面。即小結構单元排列有序, 但大結構单元并无一定的排列。所以高聚物有双重結構。观察它們如何从溶液中生成是很有兴趣的問題。

高分子在溶液中成为两种类型的微粒。一种是球状的无規綫团, 另一种是由几个分子鏈組成的鏈束, 当溶液浓度增加时, 鏈束漸漸相互靠近变大。而球状的分子鏈不会伸展, 彼此相互靠近, 电子显微鏡图中从未发现过球与球相互纏結的情况。有时分子全都成球, 有时則全都成束, 或者是两者都有的混合体。刚性鏈分子不能成球而易于成束, 非常柔性鏈的分子不会成束而易于成球, 但在良溶剂中也有可能伸展而成束。在不良溶剂中成球, 当溶液蒸发可得結晶,

* В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский, Коал. Ж. **19**, 131 (1957); 高分子通訊 **2**, 132 (1958).

有晶面, 小球即为組成晶体的基本单元。这样的晶体有規則的外形及比較长的周期, 但无近程序, 从 X-射綫衍射图可知是液相。这种晶体的实际意义不大, 研究得不多。

另一类晶体由鏈束組成, 在鏈束中分子末端无序排列。鏈束是比較稳定的結構, 分子量大于一定值时結晶形状与分子量无关, 所以多分散性并不影响結晶的生成。非晶相的鏈束通过相变成为有序排列的晶相, 但其有序范围仍然不会太大。由于束状晶体的长度不太大, X-射綫衍射图綫不太細, 因此从几何学的观点很容易与非晶相的有序混淆, 但是物理学家是不会混淆的, 因为存在相变, 有热效应, 与小分子的相变相似, 結晶学家只知集中注意力于晶胞的大小而忽視了物理現象。

非晶相的鏈束与晶相鏈束的区别在于前者排列不完全規則, 鏈束仍有柔性, 可以弯曲, 存在内部应力。在电子显微镜下可以观察到鏈束的弯曲, 如图 6.4, 容易被誤认为生成了結晶, 其实只是有内应力的非晶相鏈束。如果分子鏈的柔性大, 鏈結構有規律, 很容易从非晶相鏈束轉变成晶相鏈束。非晶相鏈束是偶然形成的, 无一定的界面, 但成为晶相时就形成新的相, 有界面出現, 有表面能(表面张力), 如表面能大于結晶能則不利于結晶, 所以鏈束厚, 能結晶; 不厚, 就不易結晶。但至今尚未看到厚的鏈束。这些晶相鏈束的性質如何? 当然有减少表面能的趋势。减少表面能的一个办法是与另一鏈束合并, 这不大可能。另一个办法是它自己褶迭起来, 成为褶迭鏈束(如图 6.5), 很明显弯曲处要破坏品格, 所以褶迭长度不会太短, 褶迭长度决定于热力学的最有利条件。而且褶迭應該是等长的, 否則表面又大了, 所以如有太长的地方, 会縮下去以减少表面能。

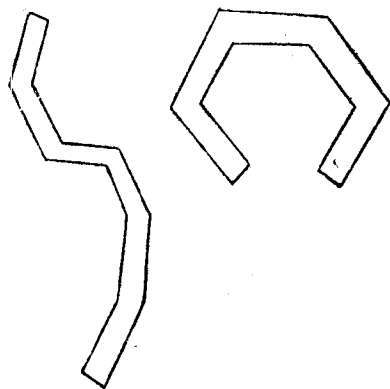


图 6.4 弯曲鏈束的电子显微镜照相
(示意图)

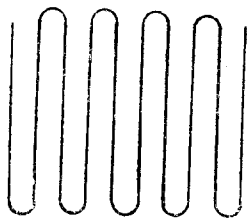


图 6.5 褶迭鏈束的示意图

結晶的发展可以設想經過下列步骤。(1) 分子組成鏈束, (2) 鏈束褶迭成带, (3) 带子繼續堆砌縮小面积重迭起来成为薄片的晶体。(4) 片与片之間的堆砌, 成为一个大晶体, 但这需要很长的時間。不久前 Keller 观察到的就是这种晶体。聚乙烯晶面与分子鏈的方向垂直。由于鏈的褶迭, 高聚物晶体中必有无序部分, 但这只是晶相内的缺陷而不是非晶相。相是可以区分的。这是理想的高聚物晶体, 实际上也可以得到。

一般的高分子, 可能在結晶过程中的某一步就停下来, 結晶有稍大的表面能, 所以有繼續向平衡态进行的趋势。所有趋向平衡的过程是松弛过程, 所以結晶也是松弛过程。但片堆砌成块实际上是没有松弛过程的, 因为运动极为困难, 松弛時間太长。所以下一步結晶可以另外方式进行。例如球晶的形成不是成为一个晶体, 球晶的堆砌密度小于晶相的堆砌密度。容易看出, 在外力作用下最容易破坏的是球晶或片与片之間的堆砌, 进一步破坏片晶成为带状。要破坏带子就困难了, 在形变时带子是否破坏还不知道, 形变对带状晶相結構的变化是将来研究的任务。

高聚物的晶相結構就是这样, 可見它和小分子不一样, 与非晶相結構无共同之处。它的有序化过程也完全是不一样的。刚性鏈高分子的有序化程度不論从物理观点或晶体观点来看, 都不能认为是晶相, 所以我和 Каргин 院士二十年来一直认为纖維素的相态是非晶相。至于高聚物的非晶相結構問題, 目前最不清楚。

結晶高聚物的試樣中也可能有球狀結構的,有鏈束沒有足夠時間來得及結晶的,有鏈束結構不完全有規律的。因此高聚物的結晶总是不完全的。X-射綫結晶學家想判斷有多少是晶相時只是從幾何學的观点,看到有 $a\%$ 體積百分是有序的, $(100 - a)\%$ 是无序的,就說結晶度是 $a\%$ 。這實際上是把球狀結構,非晶相鏈束,鏈束褶迭處的无序都混在一起了;這種得到的百分比所謂結晶度是沒有物理意義的。我和 Каргин 院士多年來都不贊成進行這種測定。真正的非晶相只是球狀結構,鏈束結構只要給以適當條件,等待足夠長的時間還是會變成晶相的。對高聚物結晶的了解至今就是如此。物理的形象是很美的,但有待進一步的研究。

3. 結晶速度

高聚物的結晶過程有很多特點。第一,結晶的速率很不相同。聚乙烯及聚酰胺結晶得很快,不可能得到完全非晶相的卡普綸。即使冷得再快也不可能避免結晶。天然橡膠結晶得極慢。其他還有一些結晶速率中等的高聚物。天然橡膠可以放置幾年而不結晶。一旦結晶開始,進行就很快。一般說來,橡膠在不同速率結晶出來可得不同的性質。不同的高聚物結晶速率的不同可能取決於非晶相的有序程度不同。很可能那些結晶得快的鏈束比較完整,而結晶得慢的鏈束不整齊,但目前尚無研究。

天然橡膠的結晶速率在不同溫度可由幾小時到幾年。有一個溫度範圍結晶得最快。這溫度的數值,不同作者的結果有差異,有人說是 -25°C ,有人說是 -40°C 。低於這溫度或高於這溫度結晶進行得都較慢。低於 -70°C 時成玻璃態,則完全停止結晶。溫度高了,結晶也愈來愈慢,很難說在幾度不再結晶。 $+5^{\circ}\text{C}$ 時結晶要好幾年,溫度再高則可能要幾個世紀。但無論如何結晶過程還是進行的。因為結晶橡膠的熔點可高達 $+65^{\circ}\text{C}$ 。結晶的溫度愈低則熔點也愈低。例如在 -20°C 及 0°C 結晶的天然橡膠熔點為 10°C 。在 $+5^{\circ}\text{C}$ 結晶的熔點為 25°C ,我有一塊在 5°C 結晶好幾年得到的橡膠,熔點為 65°C 。

將非晶相的天然橡膠速冷至 -55°C ,此時結晶速率非常慢可以保持彈性很久。若升高溫度至 -40°C 或 -35°C 則幾小時就變硬了。只要溫度不超過 $+10^{\circ}\text{C}$ 始終都是硬的。它在 $10-12^{\circ}\text{C}$ 熔化。若反復的進行加熱,冷卻可得很複雜的弛豫現象和滯後圈,知道其歷史是可以了解這些現象的,但若不知其歷史則弛豫現象就無法了解。天然橡膠有進行結晶的可能性在工藝上必須考慮。因為它在低溫時可能變成玻璃態,也可能結晶,輪胎和探空氣球應用時可能發生不愉快的事。如汽車在室外過夜,在 -35°C 時結晶,發生形變並失去彈性就容易破裂。在高山或極地放探空氣球也由於橡膠結晶而在充氣時容易破裂。所以充氣以前要在熱水中加熱片刻使其結晶熔化才可充氣。其他的橡膠製品也有類似情形。卡普綸纖維或薄膜放置久了會生成球晶,所以就變硬變脆,易于折斷。卡普綸的釣魚綫就有此現象,所以用前要先彎曲多次使其球晶破壞,才能使它變得更为堅韌。這種與生成球晶的現象作鬥爭很重要,因此球晶形成的速率是選擇聚酰胺的標誌之一。現在還不清楚如何破壞球晶而不破壞晶相。

第二個特點是結晶高聚物沒有一定的熔點。熔點取決於結晶時的速率,且熔化有一個溫度範圍,同一試樣也可能一部分在一個溫度熔化而另一部分在另一溫度熔化。這個現象的解釋是結晶存在於不同的內應力下,外力可以改變熔點是熟知的事實。故處於不同的機械應力下的結晶在不同溫度熔化。結晶得快,內應力大,熔點範圍就愈廣。已結晶的高聚物放置時內應力會弛豫,故熔點範圍隨時間的增長而減小,這種現象有時是很顯著的。

第三個特點是拉伸能幫助結晶。高分子在非晶相鏈束內可以彎曲,當變為晶相時它們就伸展排列起來。所以結晶過程使熵值減小。任何物質在結晶時熵總是減小的,因為這是一個從无序到有序的過程,高聚物也一樣,要使結晶過程能夠自發進行,自由能必須減小,

$$\Delta F = F_{\text{晶}} - F_{\text{非晶}} < 0.$$

即在給定温度时結晶进行的条件是: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0$ 。在結晶过程中, 熵是減小的, 即 ΔS 为負值, 故 $-T\Delta S$ 一項总是正值。因此結晶进行的条件是: $\Delta H < 0$, 而且还必須 $(\Delta H) > |T\Delta S|$, 这样才能滿足 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的条件。从非晶相变为晶相时若 ΔS 很大而結晶的热效应 ΔH 很小, 亦即 $|\Delta H| < |T\Delta S|$, 則結晶过程就不会进行。要減少 $|T\Delta S|$ 的值, 一个办法是降低結晶时的温度, 到 T 足够低时即能开始結晶。但是温度低了, 高聚物可能变成玻璃态而不結晶, 例如聚异丁烯, 只用冷却的办法在任何温度都不能使它結晶。另一个办法是对高聚物进行拉伸。拉伸过程使得非晶相分子鏈伸展, 即 $S_{\text{非晶}}$ 比未拉伸时为小, 因此这結晶过程的 $|\Delta S|$ 值就減小了, 可以滿足結晶的条件, 使結晶能够进行。对能够結晶的高聚物, 拉伸也有利于結晶。例如天然橡胶, 在室温时結晶需要几十年, 而在拉伸下几秒钟即可結晶。但除去外力結晶立即熔化。

在熔点 T_m 时晶相与非晶相平衡, 即

$$\Delta F = 0, \\ |\Delta H| = |T_m \Delta S|,$$

因此熔点可以定义为

$$T_m = |\Delta H| / |\Delta S|$$

拉伸使 ΔS 变小, 所以可以看作在拉伸时把結晶高聚物的熔点 T_m 提高了。上式对拉伸非晶相高聚物而言是正确的, 假如拉伸试样已是晶相的, 由于分子鏈已按一定的方向排列, 故拉伸方向不同, 对熔点变化的影响也不一样。向一个方向拉伸可能帮助結晶, 即使 T_m 升高, 而向另一方向拉伸可能破坏結晶, 即使 T_m 降低。例如图 6.6 所示, 用平行于分子鏈方向的力拉伸使熔点提高, 而用垂直于分子鏈方向的力拉伸使熔点降低。

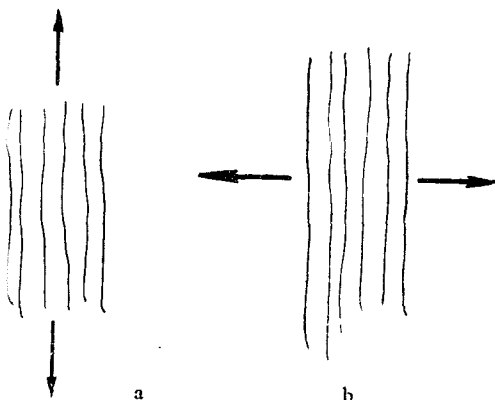


图 6.6 拉伸方向对結晶高聚物熔点的影响
a) 使熔点升高; b) 使熔点降低。

4. 結晶高聚物的温度-形变曲线

結晶高聚物的温度-形变曲线如图 6.7 中实线所示。完全晶相的高聚物在熔点以下无高弹性, 不管分子量多低不会有流动。当加热到 T_m 以上, 可能是高弹态, 可能是流动态, 视分子量而定。如熔化后有高弹态出现, 即在曲线上有水平部分, 再升高温度到流动点以上才变为流动态。高聚物的熔点除单体和极低聚合体外不随分子量变化。熔融后若是高弹态对加工不便, 应降低分子量, 使熔融后即是流动态。唯一与分子量有关的性能是强度, 如高聚物的强度已足够大时, 为了便于加工总是选用分子量小一些的, 这是結晶高聚物与非結晶性高聚物的不同点。

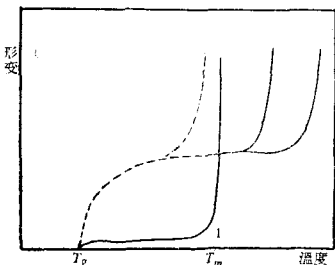


图 6.7 結晶高聚物的温度-形变曲线

結晶高聚物也可以感觉到有玻璃化转变, 因为結晶高聚物试样中也有非晶相部分。要区别试样是晶相的还是非晶相的需用两种不同分子量的试样来进行温度-形变曲线的测定。晶相的 T_m 不依赖于分子量, 而非晶相的流动温度则随分子量的增大而升高。在非晶相的脆点时, 結晶高聚物也变脆, 而且一般脆化温度还较高一些。結晶高聚物是柔性鏈分子, 故脆点必近于非晶相的玻璃化温度。因此結晶高聚物的使用温度范围在脆点与熔点温度之間, 而非結晶高聚物的使用温度范围是脆点与玻璃化温度之間。有規立构与无規立构的同一高分子, 玻

璃化温度相同,但前者是結晶性的而后者是非結晶性的,因此象有規立构聚苯乙烯熔点高于 200℃,而无規立构聚苯乙烯在 80℃ 就軟化。因此有規立构高聚物的使用温度范围要大得多。

5. 結晶高聚物的拉伸过程

拉伸一条結晶高聚物,可观察到图 6.8 中所示的各个不同阶段的变化。最初伸长很小,作

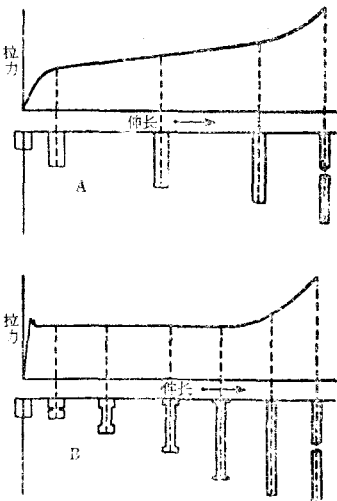


图 6.8 高聚物的拉伸过程
A. 非結晶高聚物; B. 結晶高聚物。

用力增加得很快,作用力大到一定值时試样出現細頸部分,随后細頸部分逐渐发展而外力几乎不变,等到整块高聚物都变細了,需要用更大的外力才能使它均匀伸长,最后外力大于一定值时試样即被拉断。拉伸过程的拉力-形变曲綫也表示在图 6.8。其图形与玻璃态的拉伸曲綫相似,但后者是比較平滑的,而結晶高聚物的拉伸曲綫由三条直綫組成,有两个很明确的轉变点。

以偏振光考察拉伸試样。可以发现未拉伸成細頸的部分是各向同性的,故在正交的偏光片下仍为黑色。而拉伸成細頸的部分有各向异性,在正交偏光鏡下是亮的,有双折射,表示出現結構上的取向性。如切取一段已經拉伸过的,有了取向的試样,用垂直于其取向方向的外力再进行拉伸,也能观察到上述拉伸过程中的現象,有細頸出現,最后可得与原来取向方向垂直的新的取向样品。这个实验可以一直重复进行。将上述第二次拉伸的試样的細頸部分与两端比較,它們的力学性質、光学性質都一样,只是取向的方向不同而已,为什么在拉伸中取向方向的过渡如此突然,在拉力-形变曲綫上出現折点呢? 这令人联想到相的过渡現象,实际上这确是相度。如按已取向的方向拉伸,即不出現細頸,拉伸曲綫也沒有折点,所以取向的高聚物是非常各向异性的,与取向垂直的方向可以伸长 500—800%,而在取向的方向祇有 40—100%。

前面已經討論过高聚物的熔点可受外力而发生改变。与分子鏈取向的方向相垂直拉伸时可以降低它的熔点,当熔点降低到在实验温度晶相就熔化,此时是热力学不稳定的相,又开始再結晶,此时生成的結晶必然按外力的方向取向,此时拉力使熔点升高,所以又是稳定的相。高聚物品相的热力学稳定性与外力的方向有关,因此在拉伸过程中产生相变。虽然在变化前后的相并无区别,但在外力作用下是与无外力时的情况不同的。譬如以压力压 -10℃ 的冰(图 6.9),冰在压力下熔化,从活塞的小孔中通过,在活塞的上面又凝結成冰。冰在活塞上下的性質都完全一样,但当活塞通过其中时,确实有过冰熔化成水而后又凝結成冰的相变。結晶高聚

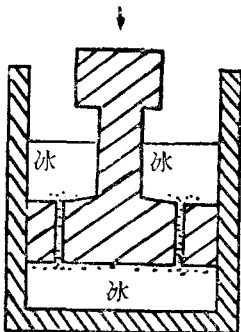


图 6.9 冰在压力下的相变

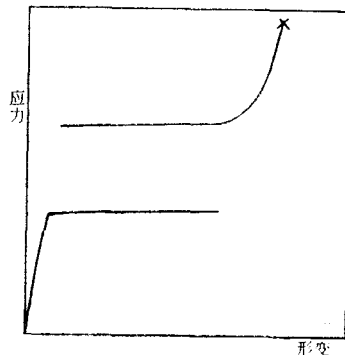


图 6.10 拉伸过程的应力-形变曲綫

物的拉伸过程与这样的模型极相似。拉伸曲线若用应力-形变来表示(图 6.10), 可以看到, 在细颈出现时, 细颈部分和两端部分应力不同, 曲线变为两支, 相当于两个相。

下面来看一下松弛作用对拉伸过程的影响。结晶生成需要时间, 结晶高聚物拉伸时晶相熔化, 如果结晶速率慢来不及结晶, 拉伸后的试样是非晶相的。所以拉伸的细颈部分可以是高弹态或玻璃态。外力去除时即回缩, 可见细颈形成时高分子链的构象改变了, 拉伸是高弹性形变。如果来得及结晶, 外力除去不会回缩, 象强迫高弹性。如果非晶相的强迫高弹性形变必须破坏分子间相互作用, 则晶相的强迫高弹性必须破坏其结晶, 故两种强迫高弹性本质相同, 仅发生于不同的相态。

如果结晶速率比较快, 细颈部分是晶相, 但结晶进行的程度可以不同, 拉得快些, 结晶程度差些, 所以可以用不同的拉伸速度来得到不同的结晶程度。改变拉伸温度也可以得到不同的结晶程度。因为高聚物的结晶程度与结晶时的温度有关。例如在 T_1 , 试样在平衡态有一定的结晶程度, 假若把它在 T_2 拉伸, 拉伸很慢可使达到与 T_2 相适应的结晶程度, 与起始的结晶程度不同, 所以用拉伸来研究晶相时, 必须经常注意到结晶、再结晶的松弛过程。对结晶高聚物的拉伸过程建立热力学和动力学理论是非常有意义的。

不同分子量对拉伸曲线的影响如图(6.11)所示。结晶高聚物的熔点与分子量无关, 但其断裂强度却对分子量是敏感的, 分子量减小拉力伸长曲线的终点向前移。图上的×表示不同分子量试样的断裂强度, 分子量小时服从Hooke定律, 随着分子量的增加, 断裂强度达到一恒定值, 最后又随分子量的增加向上升。支化及分子链的不规整性使拉伸曲线向下移, 可以有种种不同的可能性, 如图 6.11 中所示, 但所有这些曲线都在规整分子链的拉伸曲线以下, 故 Каргин 和 Соголова 将线型分子的拉伸曲线作为这种高聚物的特征曲线。分子链的不规整性使拉伸曲线上尖锐的折点消失, 强度降低, 伸长减少, 结晶程度低并因分子链不规整的高聚物不具有好的性能, 故不拟详加讨论。

温度对拉伸曲线的影响如图 6.12 所示。随着温度的上升, 拉伸时所需降低熔点的外力逐

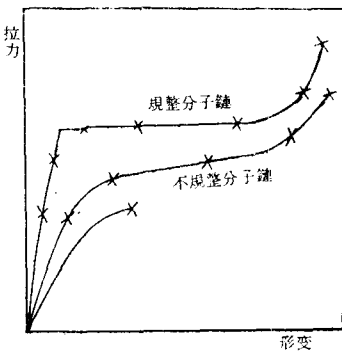


图 6.11 分子结构对拉伸曲线的影响

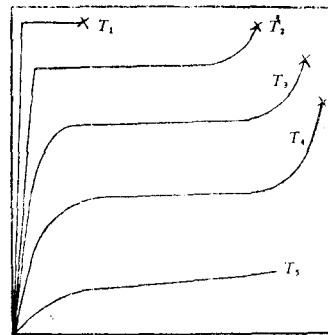


图 6.12 温度对拉伸曲线的影响

渐减小、细颈部分的无序程度增加, 使转变点不尖锐, 升高到一定温度时可成为典型非晶相的拉伸曲线。当逐渐降低温度时需要愈来愈大的外力使熔点降低, 而结晶高聚物的断裂强度因温度降低而升高不多, 拉伸时易于断裂, 且断裂长度的变化很大, 实验不能重复, 因为试样中有一点点缺陷, 就促使断裂。图中结果为大量实验的平均值。因断裂强度随温度变化不大, 故降低温度结晶高聚物, 即变为脆性材料, 似玻璃态。所以非结晶性高聚物的强迫高弹性与结晶高聚物的拉伸是相似的。但对抗的力、性质不同。拉伸时出现颈部时的应力称为再结晶应力或强迫高弹性应力上限。

拉伸曲綫常常得如图 6.13 的曲綫,在轉折点处有一过应力状态.由于应力使熔点降低,过应力的存在相当于过热的晶体,所以是不稳定的,随着拉伸馬上会回复到原来的再結晶应力.

拉伸金属等物质时,由于晶体沿着晶面滑移而发生形变,这种形变叫塑性流动.塑性的应力-形变曲綫如图 6.14 所示.从結晶高聚物的拉伸曲綫的形状看来与塑性流动很相似,因此許多作者錯誤地称之为冷流(cold flow).其实結晶高聚物的拉伸是強迫高弹性形变而不是塑性流动,当晶相熔化时,立刻縮回到原来的形状而得不到塑性形变.从热效应来看結晶高聚物的拉伸过程与塑流也很类似,塑性流动时机械功全部变成热,拉伸时外力做的功使晶相熔化,当它再結晶时又放出相当的热能.現象相同,但实质上沒有相似之处.

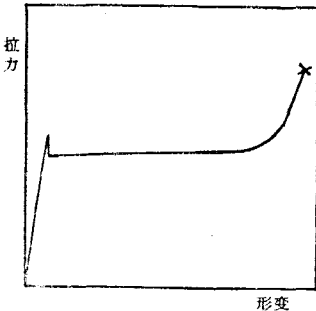


图 6.13 拉伸曲綫中的过应力状态

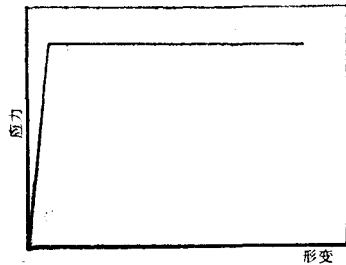


图 6.14 塑性流动的应力-形变曲綫

結晶高聚物的拉伸具有很大的实用价值.例如纖維物质,用拉伸可以使它在拉伸的方向大大增加强度.纖維就是拉伸的細頸部分,为了在工艺过程中拉伸过程能順利进行,使頸部很好地发展,必須正确选择拉伸温度和适当的分子量.所以在实验室内应在很广的温度范围内做拉伸曲綫,使我們能够选择拉伸条件.例如在某一温度下进行拉伸,常常容易拉断,使拉伸不能順利地連續进行,那就可能是由于分子量太小了,它的断裂强度比起使高聚物发生強迫高弹性形变所需的应力为低,或相差不多.所以頸部不能順利发展.这时就可以增加分子量以提高其断裂强度.在一定温度时,产生強迫高弹性所需的应力与分子量无关,断裂强度提高了,大于产生強迫高弹性所需应力,拉伸即可順利进行而不被拉断.如果分子量不能改变,那末可以用提高拉伸温度的办法来解决这个問題.前面已經講过,升高温度对断裂强度的影响不大而可以大大降低产生強迫高弹性所需的应力,这样也能使拉伸过程能順利进行.倘若我們既不能提高高聚物的分子量,又难以提高拉伸温度,那末我們也可以得出这种高聚物不宜于紡成纖維的結論,免得我們再去白費很多力气.

第七講 高聚物的取向

1. 高分子鏈的取向

高分子鏈的取向,前几章的討論中已經遇到过几次了.在非晶态的強迫高弹性中就产生高分子鏈的取向,在結晶高聚物的拉伸中产生取向的晶相.在高聚物的流动态时也可以产生取向.对小分子來說,假使是球状对称的,就沒有取向可言.当分子有形状或是电荷分布的不对称性时,在电场或力場的作用下,分子才会沿場的方向取向.高聚物分子是长鏈,分子很不对称,所以它的取向就表現得特別显著.取向使分子的有序性增加,而分子的热运动总是使分子趋向无序的,因此在取向过程中若能达到平衡状态則外場愈強、温度愈低取向的程度就愈大.但是温度低了分子到达取向状态甚为困难.因此在不平衡状态下,取向的程度决定于分子在外場中存在的时间.取向的建立也是松弛过程,分子不能在瞬時間轉动,介質又有粘度,

温度愈低粘度愈大,所需時間愈长,温度低时平衡取向度大,但达到平衡所需時間愈长。

刚性鏈高分子取向时整个分子要轉动,虽然在外場中分子愈长推动分子轉动的力偶愈大(与分子长度 l 成正比),似乎分子愈长轉动会愈快,但是轉动时的粘滯力也大,而且粘滯力随 l^n 而增大,其中 n 值至今虽尚未能确定,但可以知道 $n > 2$, 因此刚性鏈高分子愈长轉动愈慢,且随 l 的增加而降低极快,甚至几乎不能轉动,即不容易取向。同样的原因,刚性鏈高分子取向以后也不易解取向,即在外場除去以后取向的刚性高分子鏈由于不易轉动也不易回复到无序的平衡态。例如:我們知道纖維素是取向的刚性鏈高分子,按理說時間久了会逐渐解取向,但是考察得自古代埃及帝皇墓中的纖維,虽然它已有几千年的历史,却仍是取向的。对柔性鏈高分子來說,取向时也有两种結構单元的轉动,小的鏈段可以很快就取向,使大的鏈段取向就比較慢,使整个分子取向更慢。取向的机构也就是扩散机构,在外力下克服分子鏈各单元的无規热运动而建立取向,也就是高弹性形变的机构,全部松弛現象也在这里发生,有整个松弛時間譜。所以柔性鏈高分子与小分子的取向过程不一样,小分子只有一个取向过程,高分子同时进行着一系列速度不同的取向过程。取向速度快的是小的分子鏈段的轉动,大的分子鏈段或整个分子鏈的取向,往往需要很長時間,前者相当于高弹形变,后者相当于粘性流动。很明显,柔性鏈高分子取向容易,解取向也容易,時間可能要几年,但不会是几十年或几百年。例如用高聚物做纖維,就必須选择分子鏈柔性不太大的高聚物,否則紡成絲織成織物很容易收縮。

高分子与小分子取向有两点基本差別。第一,高分子的解取向与得到取向的历史有关。取向的小分子在外場除去后解取向的速率决定于温度及分子間力(粘度),和原来取向的速率无关。高分子則不然,很快获得的取向解取向也快,如以慢的过程获得的取向,解取向也慢。因为高分子在快速取向中只是分子鏈小結構单元取向,所以解取向也快,而在慢的取向过程中,小結構单元的取向导致整个分子的取向,所以解取向也慢。第二,取向高分子的各向异性与取向間不是单值关系。小分子物質取向后的各向异性如双折射仅决定于取向度,所以双折射与取向度間有单值的关系。高分子物質就不一样了,例如图 7.1 中的甲,虽然就整个分子鏈來說解取向了,但是就鏈的小結構单元来看,取向并不好,因此双折射不大。图中的乙,虽然对整个分子鏈來說並沒有取向,可是小結構单元的取向却比較好,双折射大。用不同的方法研究取向度,可能反映不同結構单元的取向程度,因此可以給出完全不同的結論。例如用双折射来测量取向度,那么甲的取向度要比乙小。但是用力学方法来测量时,甲的取向度比乙大。甚至用光学方法来测量时已經沒有双折射的样品,还会有力学的各向异性。所以研究高聚物的取向度最好要用二种方法,其中一种反映小結構单元的取向,另一种反映整个分子鏈的取向。最好是能知道取向的历史过程。

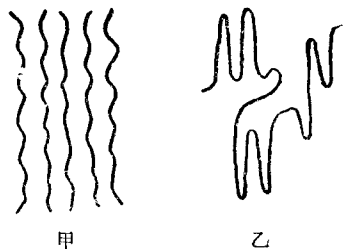


图 7.1 高分子鏈的二种取向状态

甲·高分子鏈取向,分子小段不取向;
乙·高分子鏈不取向,分子小段取向。

2. 取向对力学强度的影响

高聚物取向以后将得到如图 7.2 所示的分子排列,此时与分子鏈垂直方向的强度比未取向向前减小,与分子鏈平行方向的强度却大会增加,因此取向高聚物强度的各向异性极为显著。这一点是和高聚物結構中化学鍵力和范德华力的强度差別很大有关的,在取向中把化学鍵力和范德华力分开两个方向,因此与分子鏈垂直的方向只要克服范德华力就可以使高聚物破裂,而在分子鏈的方向却要拉断化学鍵才能使高聚物破裂。高聚物在取向过程中的强化,对塑料、纖維、薄膜都有重要的意义。

塑料的一个特点是,只要内部存在应力,迟早会有裂縫产生;虽然存在的应力可能比断

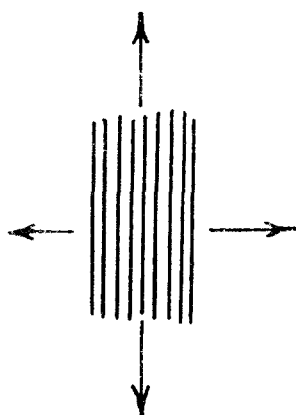


图 7.2 取向高聚合物中分子排列示意图

裂强度小得多。这特别容易在制品的弯曲处发生。这种裂缝最初可能很小,只有几百个 Å,但在有了裂缝之后,在裂缝的二端点就产生应力集中(如图 7.3)。这种应力集中可能导致裂缝逐渐扩大,最后使整个物件破裂。另一种可能是这种应力集中使高分子发生强迫高弹形变,使分子沿应力方向取向,此时高聚物在这个应力方向的强度增加,裂缝就不再发展了。由此可见高聚物是否容易破裂,取决于高分子的取向速率和裂缝发展速率那个快,如分子来得及转动得到取向,裂缝可以自愈。所以如能获得取向快的高聚物,就是强度大的塑料。有时很硬的塑料往往不牢,不及增塑后的塑料强度大,原因就是硬的塑料取向过程慢,增塑后取向快的缘故。了解了这一点,对许多问题就容易了解,而且用这个原则可以去控制塑料的强度。

纤维的特点是它的强度有很大的各向异性,取向得好的纤维

纤维,如苧麻纤维及聚酰胺纤维的强度和钢的强度一样,另一个特点是具有非常大的普通弹性,高聚物纤维的弹性伸长可达 10—20%,比非高聚物纤维的弹性伸长大 100—1000 倍之多。这十分不寻常的结合——高强度和弹性,对纤维的实际使用是极为重要的。怎么样可以使高聚物纤维同时具有这二种性质呢?高分子取向时有很多不同的速度,利用这一点,我们可以用慢的取向过程使整个高分子链得到良好的取向,达到高强度。再用快的过程使小的链段解取向,使具有弹性。这样得到的纤维,由于小结构单元并没有取向,在外力作用下,可以在几分之一秒或更快的时间内取向而获得迅速的伸长,外力除去以后,热运动又很快使小结构单元解取向恢复原状,所以形变是可逆的,是普弹形变。这样得到的纤维中,取向了的整个分子链是不容易解取向的,它们使纤维具有高的强度及稳定性。

至于如何获得上述的纤维结构是复杂的过程,为获得稳定的取向态,取向过程必须很慢,必须在流动过程中获得。当用慢过程获得了高的取向度后,要用很快的速度使小结构单元解取向。以粘液丝为例,因为大分子取向慢,所以在流动过程中就应该使它取向,在自喷丝口喷入酸性介质时,粘液丝立即凝固,如在凝固未完全的溶胀态时,在较高的温度拉伸,此时有显著的流动性,可以获得整个链的取向。然后在很短的时间内,用热空气和水蒸汽很快地吹一下,使分子链的小结构单元解取向,消除内部应力。这样得到的粘胶纤维是比较理想的,其强度已可以与聚酰胺纤维相比较。目前更大量的粘液丝还是用老方法制造的,它的工艺过程大意是:粘液丝自喷丝口喷出后,浸入水中,再绕上辊,然后进行拉伸。但此时分子已不能流动,只能产生高弹性形变,拉伸已经太迟了,这样得到的纤维,分子链是乱的,只有较小结构单元的取向。以后在整个工艺过程中,不再放松,所以这种纤维是已经拉伸到不能再伸长的长度了,很少弹性,而且分子链的取向度不高,因此强度不够。放置时会收缩,在热水中洗涤时缩得更快。好的粘液丝在苏联最早是在 1939—1940 年间得到的。

薄膜可以有平面取向,即分子链都处在薄膜的平面内,这时在薄膜的平面内是各向同性的。也可以随不同的需要而建立其他的取向形式。例如摄制重要资料的照相底片,应该在冲洗及放置过程中不发生变形,这就需要这种底片内分子链有平面取向,而且分子链不应该在伸

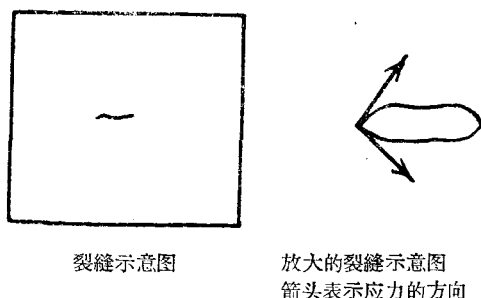


图 7.3 高聚物的裂缝示意图

长的状态。又如只使用短时间的电影片，只希望它在几个月内有足够的强度，那么可以用单方向取向的片子。这种片子放置久了会收缩，使得传动孔之间的距离缩短，因而放映时就会断。又如包于金属丝外的绝缘带，它的强度应该在金属丝弯曲时表现出来，所以它的取向应该成图 7.4 乙所表示的方向才好。由此可见，取向不单对纤维很重要，对其它方面的应用亦极重要。

3. 取向与各向异性

前面已经讲过取向高聚物的各向异性与取向度没有单值的关系，故需用各种方法来观察各向异性，并应明了与那一种结构单元的取向有关。

高聚物在非晶相时的取向，得到的双折射究竟与应力或形变的关系怎样？如果在热力学平衡态，应力形变间有一定关系，从而可以计算折射的各向异性与应力的关系。但是高聚物一般总是并非处在热力学平衡态的，此时应力与形变间的关系不同，从 Boltzmann 方程可知，应力与全部形变历史有关，所以现在的应力和现在的形变之间没有一定的关系，因此双折射也受形变历史的影响，双折射与形变之间也没有一定的关系，同样应该用 Boltzmann 方程来表示。在使用光弹性物质时，应该很好懂得这点。当发生力学松弛过程时，双折射也有松弛过程，所以对透明高聚物研究很慢的松弛过程可以用力学方法，而对很快的松弛过程可用光学方法。可惜这方面至今尚未研究。光弹性理论目前只有平衡态的理论，用松弛理论的方法来处理，一定可以建立很好的非平衡态光弹性理论。

结晶性高聚物与非结晶性高聚物取向后的各向异性表现也有不同。假如在取向的结晶高聚物薄膜（如聚乙烯或聚己酰胺）和取向的非结晶性高聚物薄膜（如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯）上面，各涂一薄层石蜡，水平地放着，然后用一个小的热物体放近这二种薄膜的下面，石蜡就开始熔化，熔化的速度视高聚物的热传导而异，结果可以观察到结晶高聚物的取向薄膜，热传导是各向异性的^{*}，熔化的区域呈椭圆形（如图 7.5 甲）。而非结晶性高聚物的取向薄膜对热传导各向同性，熔化区域呈圆形（如图 7.5 乙）。为什么同样取向的样品，一个对热传导表现出各向异性而另一个却没有呢？晶相的取向，使分子链处于有组织的状态，在非常小的区域内有高度组织性。对玻璃态的取向，在非常小的区域内并无组织性，对一个取向的区域来说，不知道其他取向区的组织。因此热传导反映非常小的结构单元间的取向程度，玻璃态的取向对热传导没有各向异性，但对光学及力学性质来说，都是各向异性的。这就说明用一种方法研究取向时，所得到的结果应该如何仔细考虑才不致得出错误的结论。

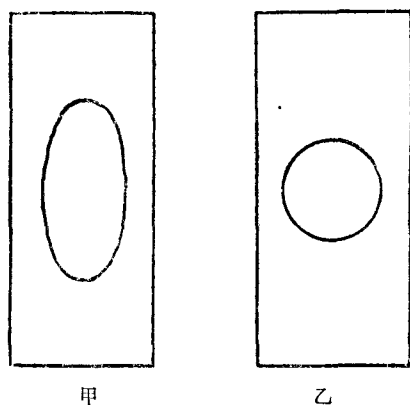


图 7.5 结晶与非结晶性高聚物薄膜取向后的热传导差别

甲·结晶性高聚物；乙·非结晶性高聚物。

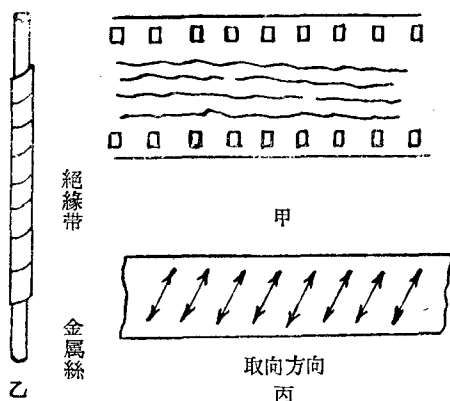


图 7.4 高聚物薄膜的取向

甲·单方向取向的电影底片；
乙·金属丝外绕绝缘带示意图；
丙·绝缘带的取向方向。

（待续）〔钱人元等整理〕

^{*} В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Ю. С. Липатов, ДАН 104, 96 (1955).